



**ANA LEONOR
CARDOSO VILELA
LOPES**

**ESTUDOS DA PLASTIFICAÇÃO DE AMIDO COM
DERIVADOS DO GLICEROL**



**Ana Leonor
Cardoso Vilela Lopes**

ESTUDOS DA PLASTIFICAÇÃO DE AMIDO COM DERIVADOS DO GLICEROL

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire, Investigadora Auxiliar do CICECO e do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família, amigos e a todos aqueles que me ajudaram neste percurso académico, em especial aos meus pais, irmão e namorado.

o júri

presidente

Prof. Doutora Ana Margarida Madeira Viegas De Barros Timmons
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire
Investigadora Auxiliar do CICECO e do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço a toda a minha família, em especial aos meus pais pela vontade, esforço e motivação incondicional e incansável para que pudesse realizar e concluir a minha tão amada engenharia. Ao meu irmão agradeço pela sua boa disposição e palavras amigas sempre prontas. Agradeço também ao meu namorado pela paciência, apoio e colaboração incessante sem os quais este meu percurso académico teria sido com certeza muito mais difícil e tortuoso.

Agradeço aos meus colegas de curso que me apoiaram e pelos bons momentos que me proporcionaram nestes 5 anos. Agradeço em especial às minhas amigas Ana Salgueiro e Carla Ribeiro pela amizade, vivência e cooperação, inesquecíveis e incansáveis.

Agradeço a todas as pessoas que possam diretamente ou indiretamente ter contribuído para a conclusão deste meu ciclo académico.

Agradeço profundamente aos meus professores orientador Prof. Dra. Carmen Freire e co-orientador Prof. Dr. Armando Silvestre pelo apoio, colaboração e compreensão ao longo de todo este trabalho.

Quero agradecer a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial às Investigadoras Susana Fernandes e Eliane Trovatti pela sua ajuda, colaboração e disponibilidade imediatas e incansáveis.

Agradeço aos meus colegas de laboratório e do grupo de Investigação dos Materiais Macromoleculares e Lenhocelulósicos, Jorge Carneiro, Fábio Gomes, Carina Carvalho, Belinda Soares e Ana Caetano.

Agradeço ainda à FCT pelo Programa Nacional de Reequipamento Científico no âmbito do Programa Operacional Ciência e Inovação 2010 (REEQ/515/CTM/2005).

palavras-chave

Amido, amido termoplástico, gelatinização, filmes de amido termoplástico, plastificantes, glicerol, poligliceróis, monoacetina, diacetina, monopalmitina.

resumo

Este trabalho teve como objetivo a preparação e estudo de materiais biodegradáveis baseados em amido termoplástico, testando como plastificantes derivados do glicerol nomeadamente, poligliceróis e acilgliceróis. Quer o amido quer o glicerol e derivados são produtos de origem renovável, biodegradáveis, abundantes, biocompatíveis, e de relativo baixo custo.

Para o estudo e caracterização destes materiais foram preparados amostras de TPS por duas metodologias, designadamente, *solvent casting* e *melting mixing*. A caracterização foi efetuada por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), análise por difração de raios-X (XDR), análise termogravimétrica (TGA), ensaios mecânicos de tração, determinação de ângulos de contacto com a água e testes de absorção de água.

O trabalho realizado foi dividido em duas partes. Na primeira parte foi avaliado o uso dos poligliceróis como plastificantes. Os poligliceróis utilizados foram o diglicerol, o triglicerol e o tetraglicerol em proporção de 30% de massa seca. Para comparação com estes foi utilizado o glicerol como referência. Foram ainda ensaiadas diversas misturas binárias destes em proporção equivalente (15% de cada). O diglicerol plastificou o amido enquanto o triglicerol e tetraglicerol revelaram-se plastificantes ineficientes. Nos ensaios de tração registou-se que o diglicerol promoveu uma flexibilidade pouco melhor (a deformação máxima dos filmes de TPS aumentou 0,13 % e das amostras de TPS 5,9 %) enquanto a tensão máxima e o módulo de Young não demonstraram uma tendência constante face à amostra referência. O diglicerol favoreceu também uma estabilidade térmica também pouco mais elevada (temperatura máxima de decomposição térmica do amido aumentou até 8,3 °C) que a amostra referência. As amostras de TPS com a mistura de plastificantes diglicerol e glicerol (15% de cada) demonstraram valores para os parâmetros mecânicos e para a estabilidade térmica entre os obtidos para os TPS's sem mistura. A natureza hidrofílica destes materiais foi avaliada e confirmada pela medição de ângulos de contacto com água: (o TPS plastificado com 30% de diglicerol apresentou um ângulo de 57,1°, aproximado ao da amostra com 30% glicerol de 55,6°). Este facto foi confirmado neste trabalho pelos resultados dos ensaios de tração não coincidirem com o realmente observado, o TPS obtido com o diglicerol foi mais rígido e menos flexível. A higroscopicidade destes materiais torna-os muito sensíveis à água o que pode provocar alterações nas suas propriedades que podem inviabilizar a sua utilização. Assim, a segunda parte, teve como objetivo a redução do carácter hidrofílico destes materiais. Para tal foi testada a plastificação do amido com derivados acilados do glicerol (a monoacetina, a diacetina e a α -monopalmitina). Os materiais foram preparados e caracterizados usando as abordagens acima descritas. Na generalidade estes materiais não demonstraram alterações significativas das propriedades (propriedades mecânicas, ângulos de contacto com a água e percentagem absorção de água), face às das amostras referência, visto serem valores próximos e na mesma ordem de grandeza.

keywords

Starch, thermoplastic starch, gelatinization, thermoplastic starch films, plasticizers, glycerol, polyglycerols, monoacetine, diacetine, monopalmitine.

abstract

The main objective of this thesis was the preparation and study of biodegradable materials based on thermoplastic starch (TPS) by testing glycerol derived plasticizers (polyglycerols and acetyl glycerols). Both starch and glycerol and glycerol's derivatives are renewable, biodegradable, highly available, biocompatible and low cost.

To study these materials samples of TPS were prepared following two methodologies, namely, solvent casting and melting mixing. Materials were characterized using the following techniques: scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XDR), thermogravimetric analysis (TGA), tensile tests, contact angle with water, and water absorption tests.

The thesis was divided in two parts. In the first part polyglycerols were tested as plasticizers. Diglycerol, triglycerol and tetraglycerol were tested in 30% dry mass proportion, and glycerol was used as reference. These compounds were also tested in the same proportion (15 % each) in binary mixtures. Starch was plasticized by diglycerol, while triglycerol and tetraglycerol proved to be inefficient plasticizers. The diglycerol promoted slightly higher flexibility (increase of 0.13 % for samples of TPS prepared by solvent casting and 5.9 % for samples of TPS prepared by melting) and while maximum tensile and Young's module didn't reveal a constant behavior comparing to the reference in the tensile test. The diglycerol, compared with reference, lead to a slightly higher thermal stability (starch's maximum thermal decomposition increased until 8.3 °C). However the results obtained in mechanical properties and thermal stability in this mixture revealed to have values between the materials prepared with only one of these plasticizers. The hydrophilic nature of these materials was evaluated and proved by measuring the contact angles with water. For the TPS with 30 % of diglycerol contact angles of 57.1°, close to the value of the sample with 30 % of glycerol (55.6°) were obtained. This fact could be confirmed by comparing the results of tensile tests with the really observed ones in this work, TPS with diglycerol was harder and less flexible. The higroscopic nature of these materials may cause changes in their properties which can be a problem in its use. The second part had the objective to reduce the hydrophilic character of TPS. The starch plasticization with acylglycerols (monoacetine, diacetine and α -monopalmitine) was tested. The materials were prepared and characterized using the procedures described above. In general these materials didn't present any significant changes in the main properties in comparison to the properties of the reference materials (tensile tests, contact angle with water and water absorption tests).

Índice geral

Índice geral.....	I
Lista de tabelas	III
Lista de figuras	V
Lista de abreviaturas e símbolos	IX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Composição do amido.....	8
1.2. Estrutura granular do amido nativo	9
1.3. Estrutura cristalina do amido nativo.....	10
1.4. Transformações e aplicações do amido.....	12
1.5. Processamento do amido nativo para produção de materiais	13
1.5.1. Importância dos plastificantes	16
1.5.1.1. Glicerol e alguns dos seus derivados.....	18
1.5.1.1.1. Propriedades do glicerol.....	19
1.5.1.1.2. Aplicações do glicerol e outros derivados do glicerol.....	20
1.5.1.2. Influência dos plastificantes nas propriedades do amido termoplástico.....	21
1.5.2. Cristalinidade no amido termoplástico.....	23
1.5.3. Aplicações/materiais obtidos a partir de amido termoplástico.....	25
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
2.1. Materiais e métodos	29
2.1.1. Matérias-primas.....	29
2.1.2. Preparação das amostras de amido plastificado e equipamento utilizado	30
2.1.2.1. Metodologia da preparação de amostras de amido plastificado por <i>solvent casting</i>	31
2.1.2.2. Metodologia da preparação de amostras de amido plastificado por <i>melting mixing</i>	32
2.2. Caracterização dos materiais de TPS preparados	33
2.2.1. Técnicas de caracterização utilizadas	33

2.2.1.1.	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	33
2.2.1.2.	Análise por difração de raios-X (XDR).....	34
2.2.1.3.	Análise termogravimétrica (TGA)	34
2.2.1.4.	Ensaio de tração	34
2.2.1.5.	Medição dos ângulos de contacto com a água.....	35
2.2.1.6.	Testes de absorção de água	36
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.1.	Preparação das amostras de amido termoplástico	37
3.2.	Caracterização das amostras de amido plastificadas com derivados de glicerol.....	39
3.2.1.	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	40
3.2.1.	Análise termogravimétrica (TGA)	42
3.2.2.	Análise por difração de raios-X (XDR)	44
3.2.3.	Propriedades mecânicas – ensaios de tração	48
3.2.4.	Medição dos ângulos de contacto com a água.....	55
3.2.5.	Análise do teste de absorção de água	56
4.	CONCLUSÃO	59
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
	APÊNDICES.....	67
	Apêndice 1 – Imagens das amostras baseadas em amido preparadas	67
	Apêndice 2 – Resultados dos parâmetros dos ensaios de tração das amostras de TPS preparadas..	69

Lista de tabelas

Tabela I - Composição e cristalinidade de amido de diferentes origens botânicas [12].	9
Tabela II - Dados dos parâmetros dos testes de tração para diferentes tempos de armazenagem e proporção de glicerol num amido de trigo [12].	24
Tabela III - Densidade e massa molecular dos plastificantes utilizados.	29
Tabela IV - Proporção de plastificantes utilizados para a preparação das amostras baseadas em amido por <i>solvent casting</i> .	31
Tabela V - Proporções de plastificantes e água usadas na composição das pré-misturas submetidas ao processamento por <i>melting mixing</i> .	33
Tabela VI - Lista das amostras preparadas plastificadas e não plastificadas.	38
Tabela VII - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) dos materiais resultantes do processamento na misturadora das pré-misturas P_GAMP2,5, P_GAMP5 e P_GAMP10, com as respectivas ampliações (x500, x1500 e x10000).	41
Tabela VIII - Parâmetros termogravimétricos das amostras de amido plastificado da primeira parte do trabalho.	44
Tabela IX - Valores da percentagem de absorção de água das amostras de TPS obtidas por <i>melting mixing</i> da segunda parte do trabalho sob atmosfera com 50 % de humidade relativa.	57
Tabela X - Imagens das amostras baseadas em amido preparadas na primeira parte do trabalho.	67
Tabela XI - Imagens das amostras baseadas em amido preparadas na segunda parte do trabalho.	68
Tabela XII - Valores dos parâmetros deformação máxima, módulo de Young e tensão máxima obtidos para as amostras de TPS preparadas por <i>solvent casting</i> e <i>melting mixing</i> na primeira parte deste trabalho.	69
Tabela XIII - Valores dos parâmetros deformação máxima, módulo de Young e tensão máxima obtidos para as amostras de TPS preparadas por <i>solvent casting</i> e <i>melting mixing</i> na segunda parte deste trabalho.	70

Lista de figuras

Figura 1 - Comparação dos princípios bases da refinaria petroquímica e da biorefinaria (adaptado de [7]).	2
Figura 2 - Capacidade de produção de biopolímeros em 2010 por região do mundo (adaptado de [13]).	3
Figura 3 - Estrutura química da celulose(a), quitina (b), quitosano (c), e da amilose (d) e amilopectina (e) – polímeros constituintes do amido [8, 9, 12, 14].	5
Figura 4 - Estrutura química do glicerol, do diglicerol, do triglicerol, do tetraglicerol, da monoacetina, da diacetina e da α -monopalmitina [32-38].	7
Figura 5 - Imagens da microscopia ótica do amido de milho (A), da batata (B) e da mandioca (C), ampliação 100x [42].	9
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura radial (zonas amorfas e semi-cristalinas) de um grânulo de amido nativo (A), da estrutura interna de um anel semi-cristalino, lamelas amorfas que alternam com lamelas cristalinas (B), da estrutura aceite de <i>clusters</i> da amilopectina nos anéis semicristalinos (C), da organização em dupla hélice das cadeias laterais de amilopectina num <i>cluster</i> na lamela cristalina e dos pontos de ramificação da amilopectina na lamela amorfa (D) (adaptado das referências [40, 45]).	10
Figura 7 - Difractogramas de raio-X de estruturas cristalinas tipo A, B e V do amido (adaptado da referência [43]).	12
Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) dos grânulos de amido de milho sujeitos a diferentes temperaturas (ampliação 2500x) [54].	14
Figura 9 - Representação esquemática de um processo de extrusão do amido nativo para obtenção de TPS (adaptada de [12, 58]).	15
Figura 10 - Estimativa da produção global de glicerol [61].	18
Figura 11 - Produtos químicos derivados do glicerol (adaptado de [61]).	19
Figura 12 - Representação gráfica do mercado do glicerol (volumes e usos industriais) (fonte: Novaol, Maio de 2002), adaptada de [62].	20
Figura 13 - Variação da temperatura de transição vítrea em função da quantidade de água em amostras de TPS com diferentes percentagens de glicerol [44].	22
Figura 14 - Representação esquemática dos sistemas multifásicos baseados em TPS - TPS a branco e outros materiais a cinzento - (adaptada de [14, 58]).	25
Figura 15 - Fotografia da misturadora <i>Plastograph EC Brabender</i> .	30
Figura 16 - Fotografias da injetora <i>HAAKE</i> , à esquerda, e dos provetes de TPS obtidos por injeção, à direita.	30

Figura 17 - Fotografias do texturómetro TA-Hdi e das suas garras fixa e móvel.	35
Figura 18 - Representação esquemática do ângulo de contacto originado por uma gota de líquido em contacto com uma superfície sólida na presença de um determinado gás (ar) (adaptada de [76]).	35
Figura 19 - Método de determinação computacional do ângulo de contacto com a água da amostra F2_G.....	36
Figura 20 - Imagens das amostras de a) amido plastificado (P1_G) e de b) amido não plastificado (P_GPG3) após terem sido processadas na misturadora.	39
Figura 21 - Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento da amostra F_GAMP2,5 com as seguintes ampliações: a) x500 e b) x1500.....	41
Figura 22 - Termogramas das amostras do amido de milho nativo (a), e das amostras de amido plastificadas, F1_G (b), F_PG2 (c), F_GPG2 (d) P1_G (e) e P_GPG2 (f).	43
Figura 23 - Difrátogramas de raios-X do amido nativo e das amostras de TPS obtidas por <i>solvent casting</i> da primeira parte do trabalho.	45
Figura 24 - Difrátogramas de raios-X do amido nativo e das amostras de TPS obtidas por <i>solvent casting</i> da segunda parte do trabalho.	45
Figura 25 - Difrátograma de raios-X da monopalmitina utilizada nas amostras de TPS.	46
Figura 26 - Difrátogramas de raios-X do amido nativo e das amostras de TPS obtidas por <i>melting mixing</i> da segunda parte do trabalho.	47
Figura 27 - Representação esquemática de um complexo de amilose com duas moléculas de monopalmitina. A cadeia alifática (cauda) do lípido (por exemplo, monoglicéridos ou ácido gordo) fica no interior do tubo helicoidal da amilose, inserindo-se pelo fim de cada cadeia da amilose [49].	48
Figura 28 - Representação gráfica dos valores da deformação máxima (a), da tensão máxima (b) e do módulo de Young (c) determinados nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: T = 23 °C e H = 40 %) das amostras preparadas <i>por solvent casting</i> , da primeira parte do trabalho, referência – F1_G.....	49
Figura 29 - Representação gráfica dos parâmetros deformação máxima (a), da tensão máxima (b) e do módulo de Young (c) nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: T = 23 °C e H = 40 %) das amostras preparadas por <i>melting mixing</i> , da primeira parte do trabalho, referência – P1_G.....	50
Figura 30 - Representação gráfica das deformações máximas determinadas nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: T = 24,9 °C e H = 40 %) das amostras preparadas por <i>solvent casting</i> , da segunda parte do trabalho, referência – F2_G.	51

Figura 31 - Representação gráfica das tensões máximas determinadas nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por <i>solvent casting</i> , da segunda parte do trabalho, referência – F2_G.	52
Figura 32 - Representação gráfica dos módulos de Young determinados nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por <i>solvent casting</i> , da segunda parte do trabalho, referência – F2_G.	52
Figura 33 - Representação gráfica das deformações máximas determinadas nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por <i>melting mixing</i> , da segunda parte do trabalho, referência – P2_G.	53
Figura 34 - Representação gráfica das tensões máximas determinadas nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por <i>melting mixing</i> , da segunda parte do trabalho, referência – P2_G.	54
Figura 35 - Representação gráfica dos módulos de Young determinados nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por <i>melting mixing</i> , da segunda parte do trabalho, referência – P2_G.	54
Figura 36 - Representação gráfica dos ângulos de contacto estabelecidos entre a água e a superfície das amostras de TPS obtidas por <i>solvent casting</i> . Para a amostra referência (F2_G) foram efetuadas 10 medições e para os restantes 6 medições.....	55

Lista de abreviaturas e símbolos

ADA	Diacetina ou diacetato de glicerol	$T_{d,máx}$	Temperatura máxima de decomposição térmica
AMA	Monoacetina ou monoacetato de glicerol	T_g	Temperatura de transição vítrea
AMP	α -Monopalmitina	TGA	Análise termogravimétrica
C_{12}	Cadeia com 12 átomos de carbono	T_{gel}	Temperatura de gelatinização
C_{18}	Cadeia com 18 átomos de carbono	T_m	Temperatura de fusão
DMA	Análise mecânico-dinâmica	TPS	Amido plastificado ou <i>thermoplastic starch</i>
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento	SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
EVOH	Poli (etileno-co-álcool de vinilo)	XDR	Análise por difração de raios-X
G	Glicerol	θ	Ângulo de difração de raios-X
PAA	Poli(ácido acrílico)	Δc_p	Variação do calor específico
PBAT	Poli(adipato de butileno-co-tereftalato)		
PBSA	Poli(sucinato de butileno-co-adipado)		
PE	Polietileno		
PEA	Poliésteresamida		
PEg	Polietileno funcionalizado com ácido maleico		
PG2	Diglicerol		
PG3	Triglicerol		
PG4	Tetraglicerol		
PHBV	Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)		
P3HB	Poli(3-hidroxibutirato)		
PLA	Poli(D,L-ácido láctico)		
PP	Polipropileno		
PS	Poliestireno		
PVA	Poli(álcool de vinilo)		
PVAc	Poli(acetato de vinilo)		
PVC	Poli(cloreto de vinilo)		
OH	Grupo hidroxilo		
T	Temperatura		
t	Tempo		

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da segunda metade do último século, os polímeros de origem petroquímica tornaram-se uma realidade em diversas aplicações, nomeadamente, nas artes plásticas, na medicina e nas indústrias agrícola, agro-alimentar, automóvel, farmacêutica, têxtil e química. Tal é devido não só aos seus baixos custos de produção, mas também à sua elevada ductilidade (quando comparado com materiais como os metais e o vidro) e às suas propriedades mecânicas, óticas, térmicas, físico-químicas e químicas, entre outras [1]. De uma maneira geral, estes polímeros caracterizam-se por serem facilmente moldáveis (processabilidade elevada), alguns por serem recicláveis, apresentam elevada elasticidade e/ou resistência à tração, à fadiga, à natureza química do meio, transparência, etc. [1].

Contudo, a utilização continuada e excessiva dos polímeros convencionais (como o poli(cloreto de vinilo) PVC, o polietileno PE, o polipropileno PP, o poliestireno PS, entre outros) originada pelo aumento da população mundial e pelo seu desenvolvimento, constitui um grave problema ambiental. Estes plásticos envolvem tempos de biodegradação longos que podem chegar a milhares de anos [2]. Este comportamento está relacionado com o facto de estes polímeros não possuírem grupos funcionais hidrolisáveis e/ou oxidáveis nas suas cadeias o que os torna praticamente inertes à decomposição na natureza [3]. Outro motivo de preocupação são os aditivos que entram na composição destes polímeros (por exemplo, os plastificantes) para melhorar as suas propriedades e que podem contaminar o meio ambiente em geral [2].

Outro facto relevante está relacionado com o consumo excessivo de recursos fósseis, não só como fonte de materiais mas também de energia, que está a conduzir inevitavelmente à sua escassez. Estima-se que as reservas petroquímicas exploráveis, a preços competitivos, acabem nas próximas décadas. Consequentemente é urgente encontrar alternativas sustentáveis e eficientes aos recursos fósseis como fonte de materiais e energia [3, 4].

É por estes motivos que a produção de polímeros degradáveis pela biosfera, denominados biopolímeros, tem despertado especial interesse.

Neste contexto, a substituição dos recursos fósseis (não renováveis) por materiais de origem renovável como fonte de matérias-primas, para a produção de energia e materiais em geral, para as diversas indústrias (nomeadamente a química), deu origem ao conceito biorefinaria. Uma biorefinaria funciona de modo semelhante a uma refinaria petroquímica, no entanto, utiliza recursos renováveis, de origem vegetal e animal (biomassa), como matéria-prima para ser convertida em combustíveis, energia, produtos químicos e materiais como, por exemplo, biopolímeros e biocompósitos [5-7]. As fontes renováveis são maioritariamente constituídas por biomassa vegetal, isto é, árvores, plantas e algas (estima-se que no mundo existam 10^{13} toneladas

de biomassa vegetal, sendo 3% renovada anualmente pela energia solar) [8]. Tomando como exemplo as plantas, é sabido que para além de apresentarem um crescimento rápido, convertem através da fotossíntese o dióxido de carbono em oxigénio e biomassa [8, 9]. Na Figura 1 são representados esquematicamente os princípios em que se baseiam a refinaria convencional e a biorefinaria.

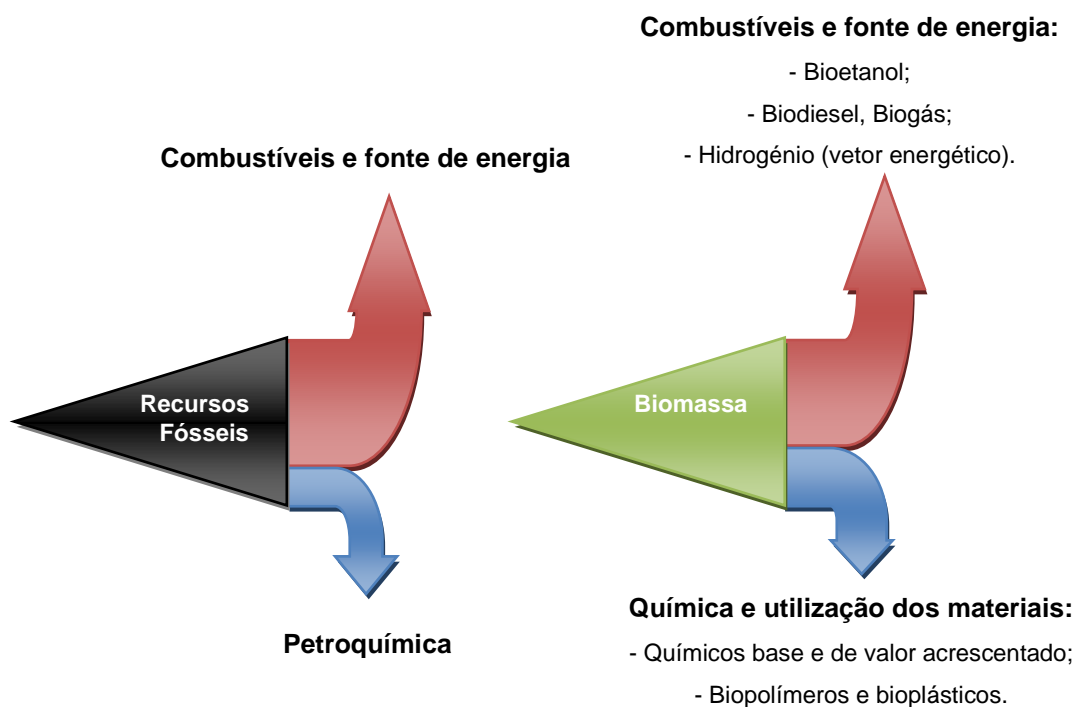


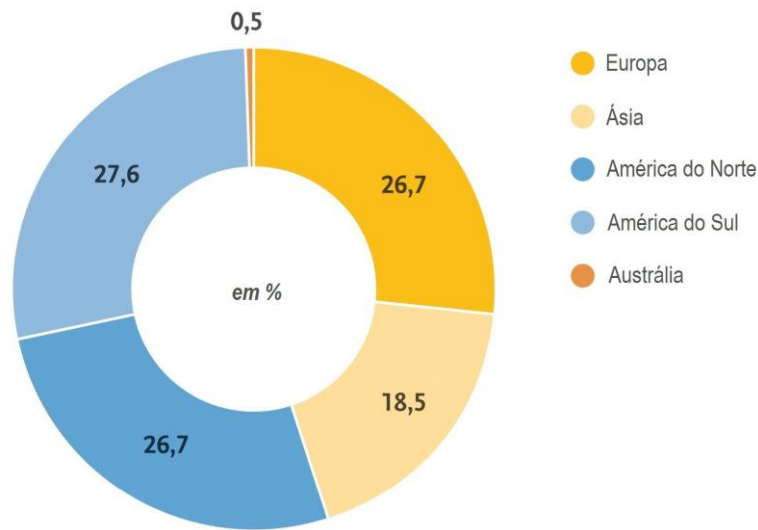
Figura 1 - Comparação dos princípios bases da refinaria petroquímica e da biorefinaria (adaptado de [7]).

Assim, o objetivo da biorefinaria consiste em valorizar toda a biomassa, incluindo resíduos agrícolas, florestais, agro-alimentares e industriais, transformando-os em produtos úteis e de elevado potencial, salvaguardando sempre a questão ambiental e alimentar [6, 10, 11].

O conceito de biorefinaria ainda se encontra numa fase inicial de desenvolvimento pois é preciso estabelecer e otimizar os processos de conversão e as tecnologias, de forma a que sejam ambientalmente e economicamente viáveis, constituindo, este facto, o impedimento principal à utilização da biomassa como alternativa aos recursos fósseis [5, 6].

De entre os novos materiais biosustentáveis, tem sido dado especial destaque aos baseados em biopolímeros para aplicações semelhantes às dos plásticos convencionais [3, 12]. Os biopolímeros são polímeros que por ação dos microorganismos se decompõem em água, compostos inorgânicos e matéria orgânica mais simples [12]. A Figura 2 ilustra a capacidade produtiva de biopolímeros em 2010, da ordem das 725 000 toneladas, nas diferentes regiões do mundo.

Capacidade de produção de biopolímeros em 2010 (por região)



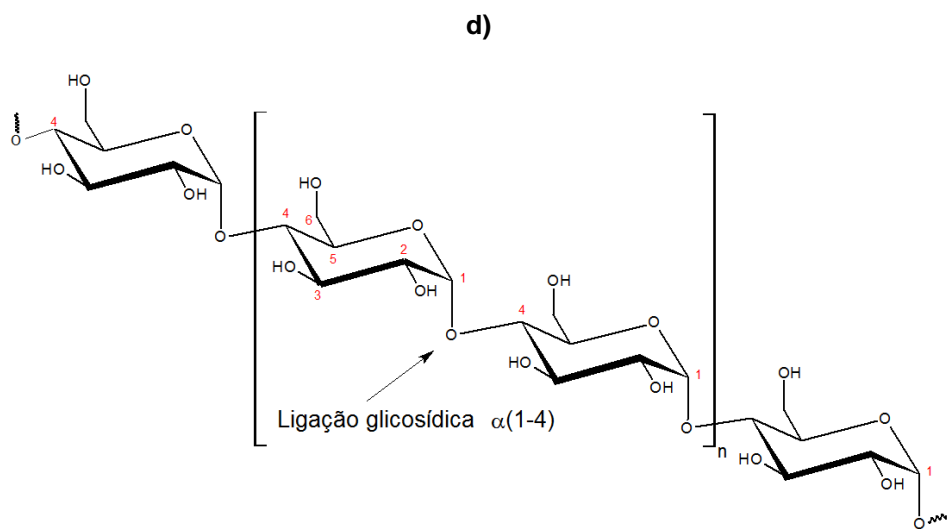
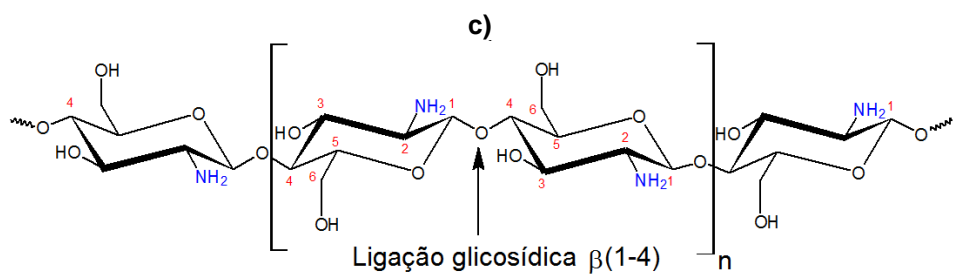
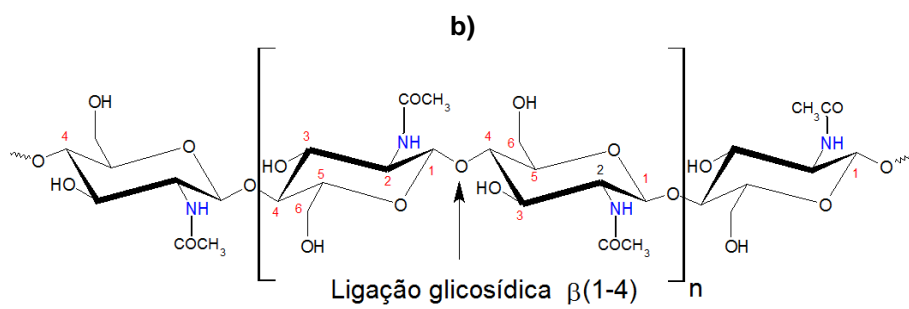
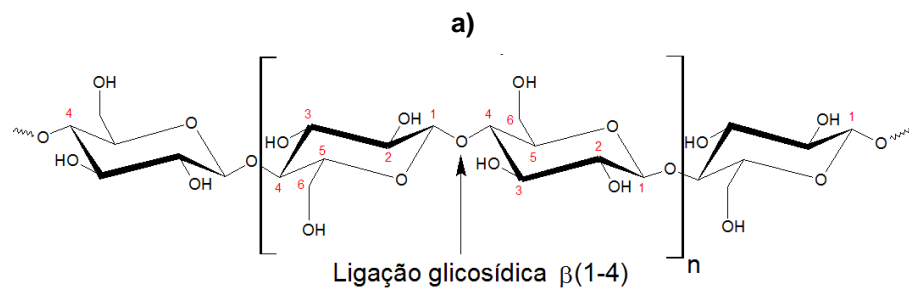
Fonte: European Bioplastics | University of Applied Sciences and Arts Hanover

Figura 2 - Capacidade de produção de biopolímeros em 2010 por região do mundo (adaptado de [13]).

Os polissacarídeos são os biopolímeros mais abundantes na Terra e por isso apresentam um enorme potencial como fonte de novos materiais [8, 12, 14].

Do ponto de vista químico os polissacarídeos são macromoléculas formadas por monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas e podem conter desde 20 a centenas ou milhares de unidades [15]. Estes podem ser classificados consoante as suas funções biológicas nas células, como polissacarídeos de reserva energética (macromoléculas essenciais para a constituição reservas de energia nos animais e vegetais como, por exemplo, o glicogénio e o amido (Figura 3), respetivamente) e polissacarídeos estruturais (macromoléculas que compõem a estrutura do exosqueleto de animais e de células vegetais como, por exemplo, a quitina nos crustáceos e a celulose associada aos produtos lenho-celulósicos, respetivamente (Figura 3)) [9, 12, 14-16].

Os polissacarídeos são polímeros lineares ou lineares com ramificações. Por exemplo, a celulose e a amilose são macromoléculas lineares enquanto a amilopectina é linear com ramificações [9, 12, 15]. Alguns diferem no tipo de ligações glicosídicas envolvidas e que são determinantes para as suas propriedades e funções biológicas [15]. No entanto, não é só a estrutura que condiciona as suas características mas também a sua constituição monomérica [9, 12, 14, 15].



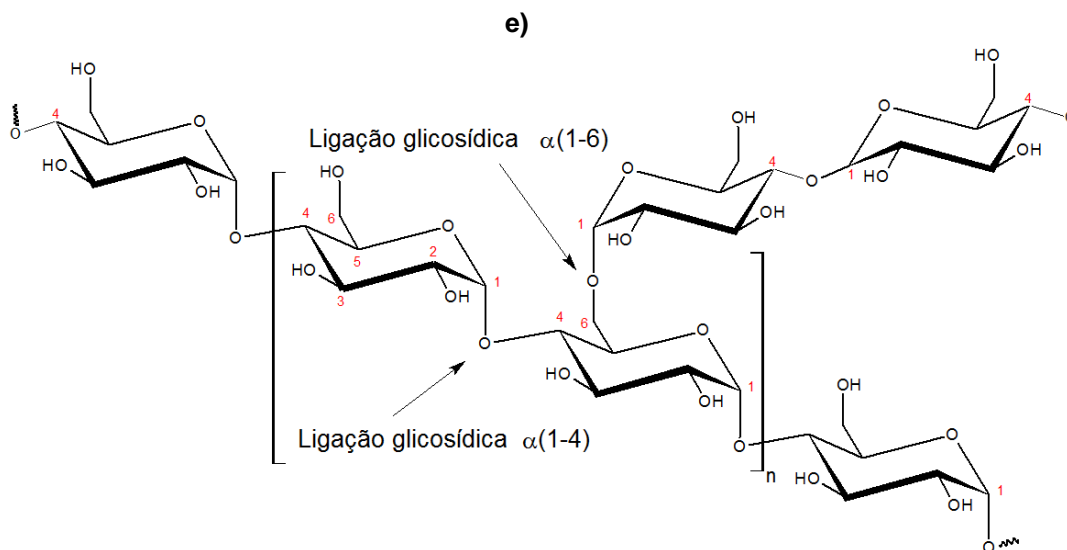


Figura 3 - Estrutura química da celulose (a), quitina (b), quitosano (c), e da amilose (d) e amilopectina (e) – polímeros constituintes do amido [8, 9, 12, 14].

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza e o principal constituinte da madeira, algodão, cânhamo, sisal, etc. [9, 12]. É a partir do processamento madeira que é produzida a maior parte da celulose disponível sendo desta cerca de 95% utilizada na produção de papel [17]. Este biopolímero é uma macromolécula linear cuja unidade de repetição se designa por celobiose e é constituída por duas moléculas de D-glucopiranoose em posição inversa, no mesmo plano, e unidas por uma ligação glicosídica $\beta(1\rightarrow4)$ [8, 9, 12]. As cadeias de celulose agrupam-se, devido ao estabelecimento de pontes de hidrogénio intra e inter-moleculares, originando fibrilas elementares semicristalinas que por sua vez se organizam em microfibrilas e macrofibrilas constituindo as fibras de celulose [8, 9, 12]. As zonas cristalinas e amorfas presentes na sua estrutura fibrosa são responsáveis pela maioria das propriedades deste polissacarídeo. É por modificação da celulose que se aumenta a sua gama de aplicabilidade [9].

A quitina é o segundo polissacarídeo mais produzido na natureza e o mais abundante de origem animal [8, 12, 18-21]. Como já referido, é o principal constituinte estrutural do exoesqueleto dos invertebrados (por exemplo de crustáceos, artrópodes, insetos, etc.) ou da parede celular de fungos e leveduras [8, 12, 18, 21]. A quitina é composta por unidades de 2-aceto-amido-2-desoxi- β -D-glucose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ [9, 12, 18, 20, 21]. Esta é obtida, essencialmente, a partir da indústria dos crustáceos por aproveitamento de resíduos como as carapaças (por exemplo, do camarão e do caranguejo) [2, 18, 20, 21]. As suas moléculas organizam-se em estruturas cristalinas, por estabelecimento de ligações por pontes de hidrogénio muito fortes constituindo microfibrilas, que conferem a este polissacarídeo a característica de ser insolúvel em água, solventes orgânicos e ácidos e/ou bases diminuindo a sua aplicabilidade [8, 9,

12, 21]. Contudo a quitina dá origem, por desacetilação parcial, ao derivado designado por quitosano, constituído por unidades de 2-amino-2-desoxi- β -D-glucose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ [2, 9, 12, 18-21]. Contrariamente à quitina o quitosano, no estado sólido, dependendo do grau de acetilação é solúvel em soluções aquosas ácidas. Este derivado apresenta propriedades como, por exemplo, biocompatibilidade, não toxicidade e atividade antimicrobiana e antifúngica, que o tornam um biopolímero com um enorme potencial em áreas como a medicina e dos biomateriais [2, 8, 9, 12, 20, 21].

O amido é um polissacarídeo de mais baixo custo face aos outros biopolímeros, devido principalmente à sua extração e purificação simples (essencialmente por métodos físicos), biodegradável, edível (de grande importância na dieta humana) e, também, muito abundante [9, 22-25]. Constitui a principal reserva de energia das plantas superiores, podendo encontrar-se armazenado em diversas partes morfológicas das plantas tais como, raízes, rizomas, tubérculos, frutos, sementes [12, 17, 26]. É extraído, essencialmente, dos grãos de cereais, como o milho (cerca de 80% da produção mundial de amido), o trigo (cerca de 8% da produção mundial de amido), o arroz, etc., e tubérculos, como a batata (cerca de 5% da produção mundial de amido), a mandioca, etc [12, 17, 27]. O amido nativo é uma mistura de dois homopolímeros constituídos por unidades de *D*-glucopiranoose, unidas por ligações glicosídicas α -1,4, a amilose e a amilopectina. A amilopectina apresenta também, na sua estrutura, ramificações através de ligações α -1,6.

Nos polissacarídeos o estabelecimento de pontes de hidrogénio inter e intra-moleculares origina estruturas, em geral, muito rígidas sendo, por isso, necessário fornecer quantidades de energia muito elevadas para promover a quebra destas ligações e o aumento da fluidez das suas macromoléculas [9, 12]. Assim, antes mesmo de atingirem o ponto de fusão os polissacarídeos sofrem decomposição térmica [9]. Habitualmente, este comportamento impede a sua processabilidade e a sua utilização direta, por exemplo, em aplicações termoplásticas [25]. Para alguns casos, como o do amido, a termoplaticidade e a processabilidade são asseguradas mediante o uso de plastificantes (água, glicerol, sorbitol, polietilenoglicol, xilitol, maltitol, ureia, formamida, etc.) [9, 12, 19, 22, 23, 25, 28-31]. Estes promovem a interrupção das ligações por pontes de hidrogénio entre as cadeias dos polissacarídeos por estabelecimento de novas ligações por pontes de hidrogénio com estas, aumentando a sua mobilidade, o que resulta em propriedades como menor rigidez e maior flexibilidade [30, 31]. É através desta estratégia que têm sido desenvolvidos novos materiais termoplásticos baseados em amido. E foi também a metodologia adotada neste trabalho, com o principal objetivo de preparar novos materiais biodegradáveis com características termoplásticas baseados em amido termoplástico (TPS, amido plastificado). Estes novos materiais foram obtidos por utilização de derivados do glicerol (plastificante convencional), nomeadamente, poligliceróis e acilgliceróis. Pretendeu-se, numa primeira fase, testar a plastificação do amido com

estes derivados e, numa segunda fase, avaliar o seu efeito nas propriedades dos materiais utilizando o glicerol como referência. Para tal, estes materiais foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas (através da realização de ensaios de tração), propriedades térmicas (por análises termogravimétricas), propriedades de superfície (através de testes de absorção de água e de medição aos ângulos de contacto com a água) e à existência de estrutura cristalina ou amorfismo (por análise de difração de raios-X).

Na Figura 4 são representadas as estruturas químicas do glicerol e seus derivados utilizados na plastificação do amido nativo neste trabalho.

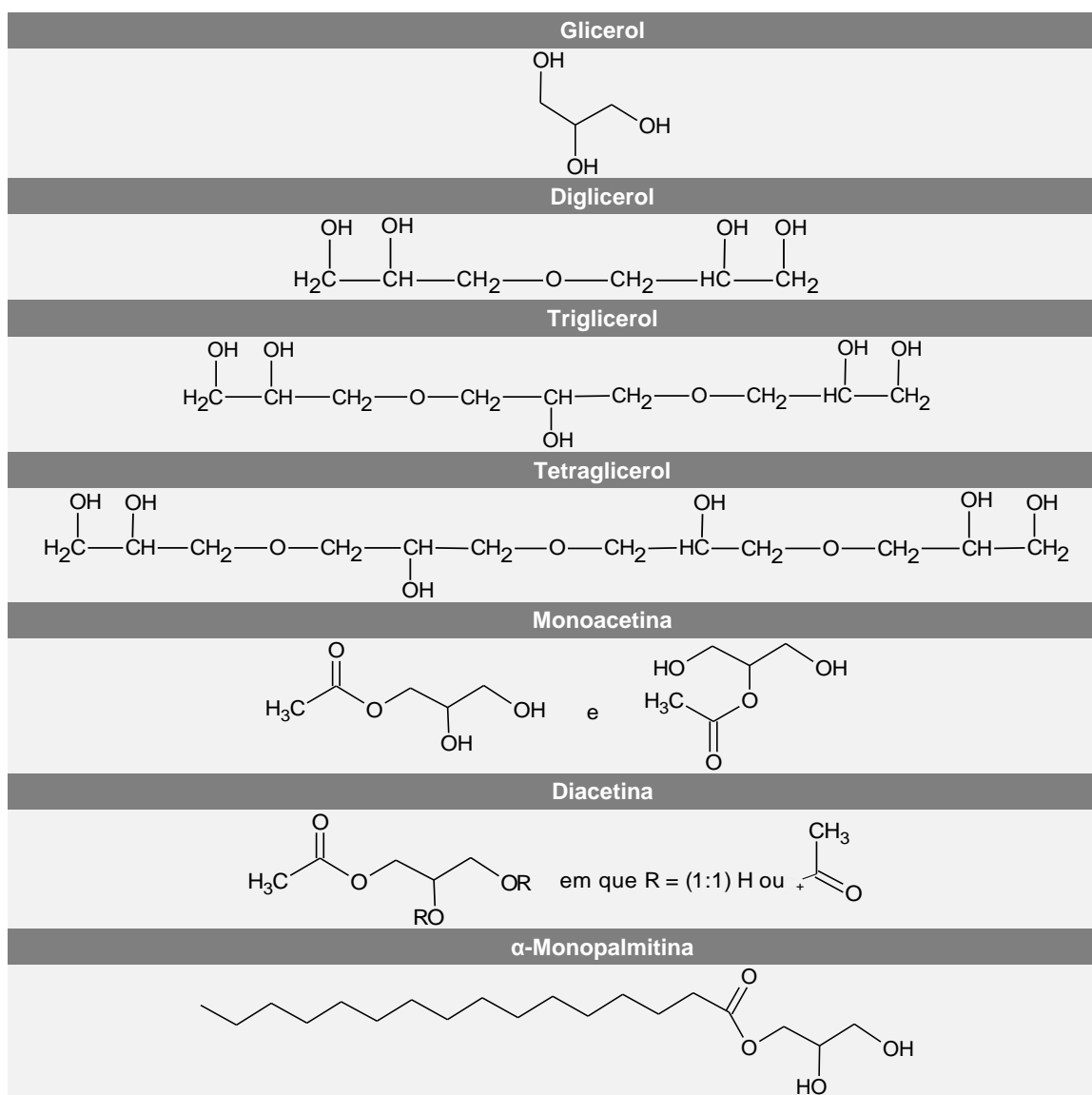


Figura 4 - Estrutura química do glicerol, do diglicerol, do triglicerol, do tetraglicerol, da monoacetina, da diacetina e da α-monopalmitina [32-38].

Este trabalho encontra-se dividido em duas partes. Na primeira parte procedeu-se ao estudo do efeito plastificante do glicerol (G) e dos seus derivados poligliceróis, designadamente, o diglicerol (PG2), o triglicerol (PG3), e o tetraglicerol (PG4), na preparação de materiais baseados em amido. A utilização destes compostos para a produção de TPS deve-se essencialmente ao facto de serem derivados do glicerol de origem biológica (óleos vegetais), biodegradáveis, com um custo relativamente baixo, com capacidade de aumentar a estabilidade térmica e a tensão máxima, diminuir o fenómeno de retrogradação e a permeação ao vapor de água pela formação de complexos plastificante-amido mais densos face ao glicerol (a existência nas moléculas de poligliceróis de grupos hidroxilo asseguram a compatibilidade entre estes e as cadeias de amido)[25, 32-34, 39].

Contudo, dada a elevada higroscopicidade do TPS, causada pelas estruturas dos seus componentes, este revela uma elevada sensibilidade à água que dependendo da aplicação final deste material pode constituir um problema. Assim, na segunda parte do trabalho, de forma a minimizar alterações significativas nas propriedades da amostra referência (amido plastificado com 30% glicerol) pretendeu-se testar misturas de glicerol com pequenas proporções de derivados acilados do glicerol, nomeadamente o monoacetato de glicerol ou monoacetina (AMA), o diacetato de diglicerol ou diacetina (ADA) e a α -monopalmitina (AMP), como plastificantes do amido e redutores do carácter hidrofílico dos materiais finais obtidos.

1.1. Composição do amido

O amido como já referido é composto essencialmente por amilose e amilopectina.

A amilose (Figura 3) apresenta cerca de 99% de ligações glicosídicas α -1,4 e 1% α -1,6, massas moleculares entre 10^5 a 10^6 g·mol⁻¹ e um índice de polidispersividade que varia de 1,3 a 2,1, dependendo da espécie e do processo de extração [12, 40]. A sua percentagem (Tabela I) no amido depende da origem botânica deste [12, 40].

A amilopectina (Figura 3) apresenta 95% de ligações glicosídicas α -1,4 e 5% α -1,6 que são frequentemente encontradas a cada 24-79 resíduos de *D*-glucopirranose e massas moleculares entre 10^7 a 10^9 g·mol⁻¹ dependendo da espécie e do processo de extração [12, 41]. Tal como a amilose, a proporção, a estrutura e o tamanho da amilopectina dependem também da origem botânica do amido [12, 41].

1.2. Estrutura granular do amido nativo

O amido é armazenado nas plantas na forma de grânulos que podem apresentar diferentes morfologias (nomeadamente, esferas, polígonos e plaquetas) e diferentes tamanhos (cerca de 0,5 a 175 μm) dependendo da sua origem botânica [12, 40, 42, 43]. Na Figura 5 são apresentadas imagens de microscopia ótica onde se pode observar as diferentes formas e tamanhos que caracterizam os grãos de amido de diferentes origens.

Os grãos de amido podem ainda conter além de água, proteínas, lípidos e minerais [12, 40, 43, 44]. Na Tabela I são apresentadas a composição e a cristalinidade (referida no subcapítulo 1.3) de grãos de amido de diferentes origens botânicas.

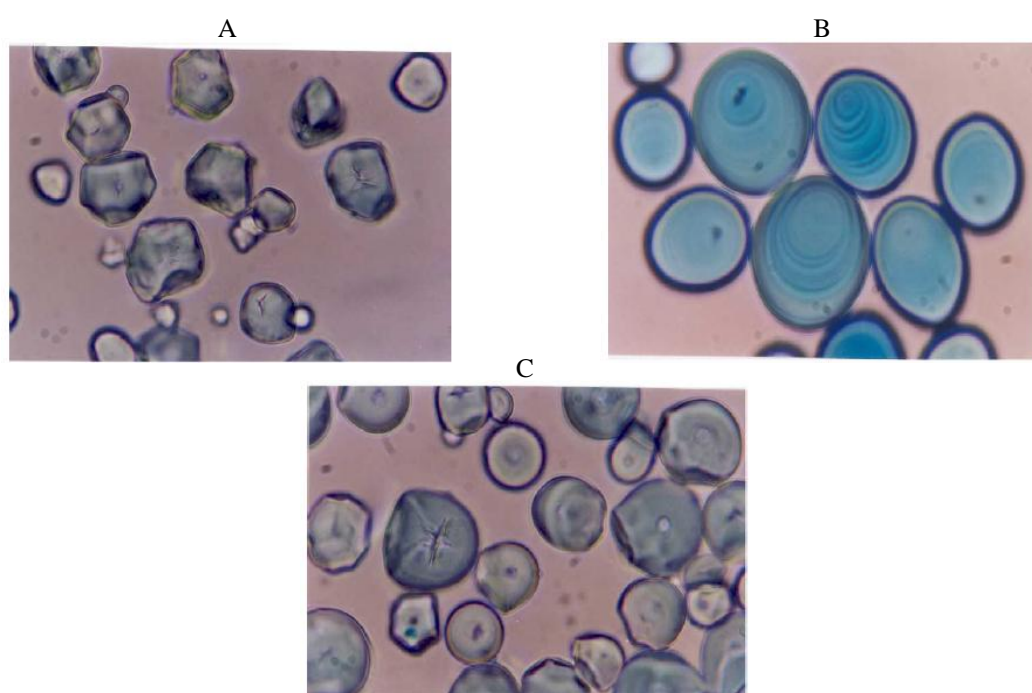


Figura 5 - Imagens da microscopia ótica do amido de milho (A), da batata (B) e da mandioca (C), ampliação 100x [42].

Tabela I - Composição e cristalinidade de amido de diferentes origens botânicas [12].

AMIDOS	Amilose ^I (%)	Lípidos ^I (%)	Proteínas ^I (%)	Minerais ^I (%)	Cristalinidade ^I (%)	Água ^{II} (%)
<i>Trigo</i>	26 - 27	0,63	0,30	0,10	36	13
<i>Milho</i>	26 - 28	0,63	0,30	0,10	39	12 - 13
<i>Amido rico em amilopectina</i>	<1	0,23	0,10	0,10	39	/
<i>Amido rico em amilose</i>	52 - 80	1,11	0,50	0,20	19	/
<i>Batata</i>	20 - 24	0,03	0,05	0,30	25	18 - 19

^I - Proporção em base seca

^{II} - Percentagem de água presente após estabilização a 65 % de humidade relativa e a 20 °C.

1.3. Estrutura cristalina do amido nativo

A organização dos grânulos de amido nativo, conforme representado na Figura 6, consiste numa estrutura concêntrica semi-cristalina, isto é, apresenta zonas amorfas que alternam com zonas semi-cristalinas [40, 45-47]. As zonas semi-cristalinas apresentam-se sob a forma de anéis semi-cristalinos crescentes, como verificado na Figura 6 [45-47]. Cada anel semi-cristalino contém lamelas amorfas que alternam com lamelas cristalinas [45-47].

As cadeias de amilose e as regiões desordenadas das cadeias de amilopectina (designadamente, as zonas dos pontos de ramificação da amilopectina) constituem as lamelas amorfas enquanto as lamelas cristalinas são compostas essencialmente pelas cadeias de amilopectina [44-46].

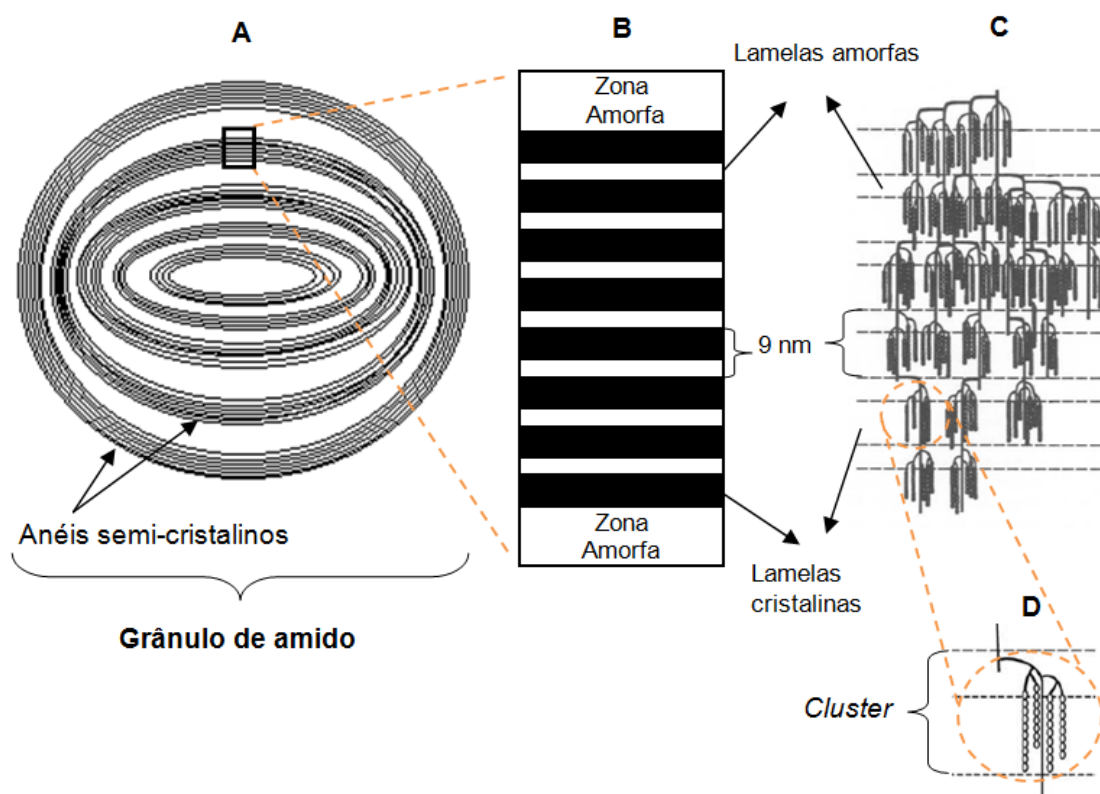


Figura 6 - Representação esquemática da estrutura radial (zonas amorfas e semi-cristalinas) de um grânulo de amido nativo (A), da estrutura interna de um anel semi-cristalino, lamelas amorfas que alternam com lamelas cristalinas (B), da estrutura de *clusters* da amilopectina nos anéis semi-cristalinos (C), da organização em dupla hélice das cadeias laterais de amilopectina num *cluster* na lamela cristalina e dos pontos de ramificação da amilopectina na lamela amorfa (D) (adaptado das referências [40, 45]).

As cadeias de amilopectina organizam-se entre si em dupla hélice e associam-se em “clusters” [45, 47]. Esta estrutura de “clusters” interligados, como se observa na Figura 6, é que

constitui a sequência alternada de lamelas [45, 47]. O tamanho de uma lamela amorfa aliada a uma cristalina, ou de um “*cluster*”, é de cerca de 9 nm [45, 47].

Apesar das cadeias de amilopectina encontrarem-se principalmente na lamela cristalina podem ser identificadas cadeias na lamela amorfa pela existência de cadeias de amilopectina mais longas [40]. A amilose localiza-se, essencialmente, na lamela amorfa, em conformações em dupla hélice ou em hélice simples, contudo pode também encontrar-se na lamela cristalina associada em dupla hélice com cadeias curtas de amilopectina [40].

O grau de cristalinidade depende da origem botânica do amido nativo (conforme se observa na Tabela I) variando entre 15 a 45 % [44, 46, 47]. A organização das cadeias de amilopectina é a principal causa da cristalinidade do amido. Todavia podem ser identificadas cadeias de amilose que contribuem também para a cristalinidade no amido [40, 44].

A cristalinidade do amido afeta significativamente a sua arquitetura granular e as suas características físico-químicas, como a suscetibilidade a ataque enzimático ou insolubilidade em água fria [44, 48].

A difração de raios-X permite identificar três tipos diferentes de estruturas cristalinas da amilopectina presente nas lamelas cristalinas, nomeadamente, o tipo A, B e C, e revela que existe uma relação entre a estrutura cristalina e o tamanho das cadeias de amilopectina que constituem os “*clusters*” [27, 45].

Amidos com estrutura cristalina do tipo A (maioria dos cereais, por exemplo arroz, milho e trigo) possuem cadeias de menor tamanho, em média, dos que com tipo B (amidos de tubérculos e de raízes, por exemplo, batata e tapioca, amidos ricos em amilose e amidos se sofreram retrogradação) [47, 49, 50]. A estrutura cristalina tipo C caracteriza-se por ser intermédia do tipo A e do tipo B, isto é, o polimorfismo do amido tipo C identifica-se por uma combinação dos polimorfismos dos amidos do tipo A e do tipo B. Este tipo de estrutura cristalina está presente em amidos de leguminosas, como a ervilha e o feijão, ou em amidos com origem em plantas tropicais como, por exemplo, o amido encontrado na mandioca [40, 43, 47].

Não menos conhecida que as estruturas cristalinas já mencionadas, a do tipo V é característica do complexo amilose com ácidos gordos e monoglicerídeos que surge após o processo de gelatinização do amido [43, 49, 50]. Este tipo de estrutura é raro ser detetado em amidos nativos [43].

Na Figura 7 são representados os difractogramas de raio-X dos diferentes tipos de estruturas cristalinas do amido mencionados anteriormente.

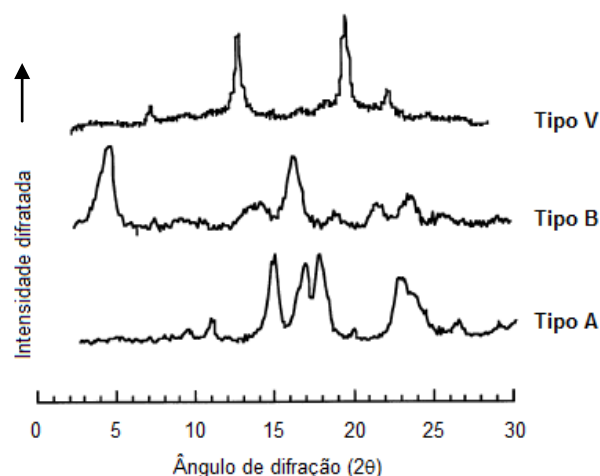


Figura 7 - Difractogramas de raio-X de estruturas cristalinas tipo A, B e V do amido (adaptado da referência [43]).

1.4. Transformações e aplicações do amido

O amido é uma fonte edível de glucose sendo responsável por 50 a 70 % da energia da dieta humana [24, 49]. Revela-se, desta forma, um importante produto para a indústria alimentar onde encontra maior aplicabilidade [24, 49]. Neste contexto o amido, além de fonte energética, apresenta funções como agente espessante, emulsionante, estabilizador coloidal, gelificante, de retenção de água e adesivo [17, 27, 42, 51-53].

Anualmente, no mundo, são extraídas de cereais, tubérculos e raízes cerca de 60 milhões de toneladas de amido, sendo 60% utilizado para alimentação e 40% para a área farmacêutica e outras aplicações não edíveis, como o uso em fertilizantes, adesivos, papel, têxteis, embalagens, revestimentos de sementes, fraldas, bioplásticos e materiais de construção [17, 49].

O amido pode ser usado diretamente como matéria-prima ou por modificação (habitualmente por processos químicos, por exemplo, eterificação, esterificação, de enxerto, reticulação, por processos de decomposição por hidrólise enzimática ou ácida ou por oxidação, e por processos físicos como, por exemplo, o aquecimento) em aplicações mais técnicas, algumas já referidas anteriormente; ou na sua forma convertida (glucose) para processos industriais fermentativos (como a produção de etanol), para biossíntese de polímeros (por exemplo, o poli(ácido lático)) e de uma variedade de outros produtos químicos [9, 17, 28, 40, 51].

A conversão do amido em moléculas mais pequenas é quimicamente mais fácil e, portanto, mais económico quando comparado com a celulose, visto a estrutura cristalina desta ser muito estável [28]. Enquanto material polimérico uma das aplicações principais do amido é seu uso como amido termoplastificado [28, 50].

1.5. Processamento do amido nativo para produção de materiais

Como já foi mencionado anteriormente, à temperatura ambiente os grãos de amido são insolúveis na água e mantêm a sua estrutura granular, sendo mesmo resistentes à hidrólise enzimática [28]. A 50-60 °C o amido é capaz de absorver reversivelmente água ocorrendo redução do número de ligações intermoleculares por pontes de hidrogénio entre as cadeias de amido, dando-se a hidratação reversível dos grânulos [28].

Assim, o processamento do amido nativo, após o seu isolamento das respetivas fontes de origem e purificação, envolve a destruição da sua estrutura granular (geralmente, através de aquecimento, por gelatinização, e sob ação de plastificantes) e dá origem a materiais com propriedades e, por conseguinte, aplicações diferentes [8, 22, 25, 41, 49, 51, 54, 55].

A gelatinização é o fenómeno de desorganização estrutural irreversível do amido que ocorre no seu processamento a temperaturas acima de 60 °C, devendo o seu nome ao facto da ocorrência desta se formar uma pasta gelatinosa [12, 14, 28]. A estas temperaturas a cristalinidade dos grânulos do amido é destruída passando a sua estrutura a ser essencialmente amorfa. Inicialmente, a gelatinização ocorre nas zonas amorfas dos grânulos devido às ligações por pontes de hidrogénio serem em menor número que nas zonas cristalinas [27, 28, 49, 54]. Os grânulos desintegram-se libertando para o meio circundante as cadeias poliméricas. Assim, na gelatinização, em primeiro lugar ocorre a hidratação dos grânulos seguida da difusão do plastificante nas zonas amorfas e depois nas zonas cristalinas com libertação das cadeias para o meio envolvente [27, 28, 49, 54].

A temperatura a que este fenómeno ocorre é designada por temperatura de gelatinização (T_{gel}) e depende da composição do amido (e da origem botânica), em particular, amidos ricos em amilopectina têm temperaturas de gelatinização superiores visto necessitarem de mais energia para iniciar o processo de destruição das zonas cristalinas [12, 27, 28]. No processamento do TPS a T_{gel} é afetada não só pela percentagem de água utilizada (diminui com o aumento da quantidade de água, quando utilizada como único plastificante) como também pela substituição total ou parcial da água por plastificantes como o glicerol ou o sorbitol (neste caso a T_{gel} é aumentada) [28, 44]. A T_{gel} pode ser determinada por DSC ou por análise mecânico-dinâmica (DMA).

Na Figura 8 observam-se, em imagens da microscopia eletrónica de varrimento (SEM), as alterações estruturais dos grãos de amidos quando sujeitos a diferentes temperaturas.

A gelatinização do amido para posterior obtenção do TPS pode suceder por dois processos, designadamente, por *solvent-casting* ou por fusão (tratamento termomecânico) [12].

O processo de *solvent-casting* envolve na maior parte das vezes o uso de água que funciona como agente de gelatinização. No final do processo é evaporado o solvente [12].

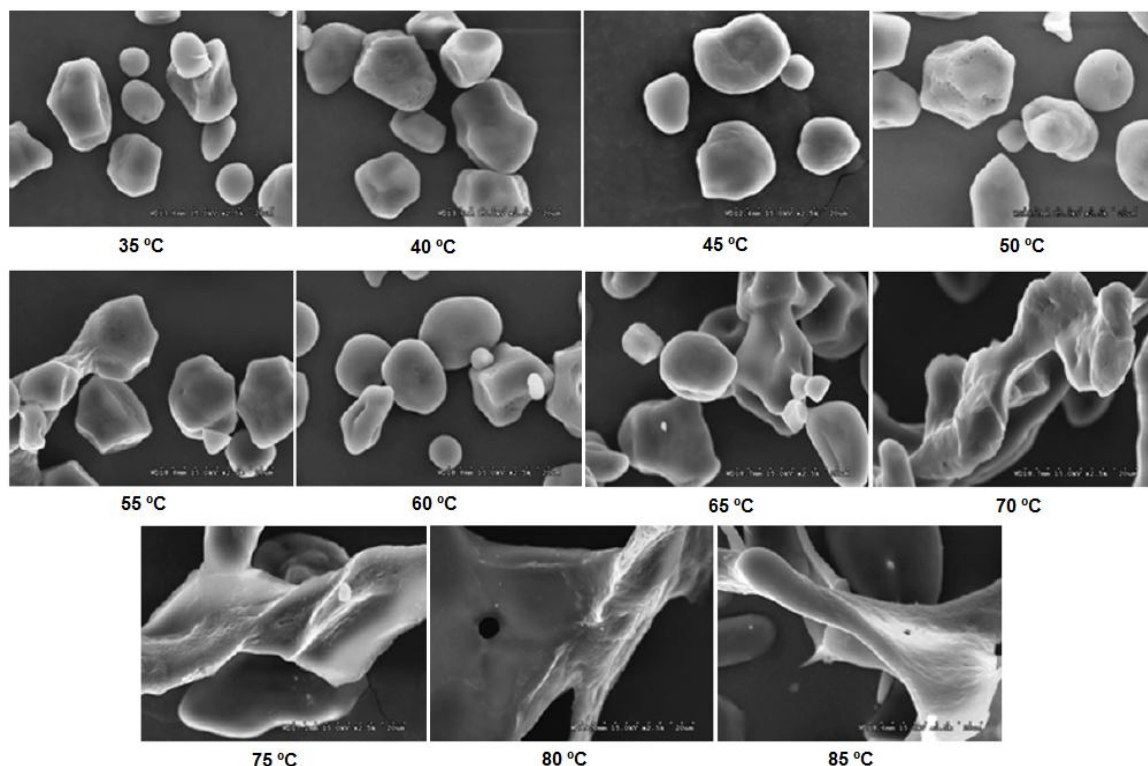


Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) dos grânulos de amido de milho sujeitos a diferentes temperaturas (ampliação 2500x) [54].

O processo termomecânico de fusão do amido, por exemplo, a extrusão, é o que é convencionalmente utilizado pela Indústria para a produção de TPS [28, 50, 56]. Este envolve o processamento a quente (140 - 200 °C) e sob pressões de corte elevadas de misturas de amido e plastificante(s) durante tempos de residência muito curtos (de forma a minimizar a degradação do amido) por exemplo, em extrusoras [12, 25, 28, 30, 44, 57]. Na extrusão deste material, conforme se observa na Figura 9, ocorrem diversos fenómenos, a sua estrutura granular é fragmentada e destruída, depois é fundido, à saída sofre uma queda de pressão e é arrefecido (é verificado que a viscosidade da fase fundida destes materiais é superior à comum durante a extrusão de plásticos) [12, 58].

O TPS apresenta-se, deste modo, como um material homogéneo e sobretudo amorfo [58]. A sua estrutura amorfa é estabelecida por interações entre cadeias de amido e cadeias de amido – plastificante, principalmente através de ligações por pontes de hidrogénio e por forças de Van der Waals [44].

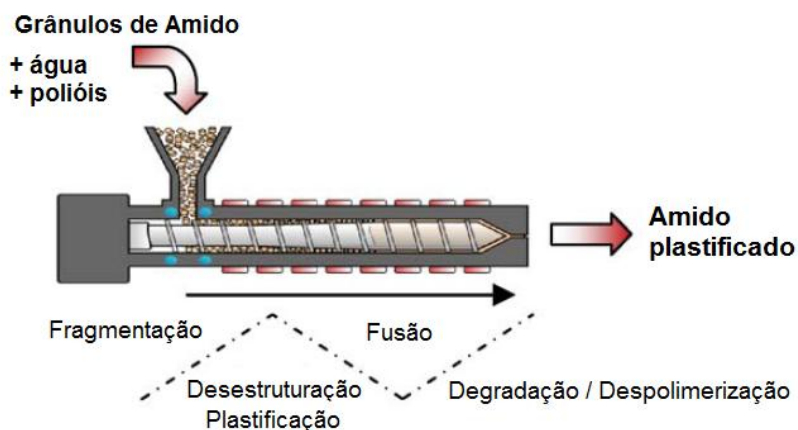


Figura 9 - Representação esquemática de um processo de extrusão do amido nativo para obtenção de TPS (adaptada de [12, 58]).

O TPS, por ser um material termoplástico, pode ser endurecido ou amolecido repetidamente podendo ser moldado ou formatado sob ação de aquecimento ou de forças de corte adequando-se às técnicas habitualmente usadas pela indústria de plásticos [28].

O(s) plastificante(s) utilizado(s) e a(s) sua(s) proporção(ões) bem como as condições de processamento (designadamente a temperatura, como já referido) originam diferenças nas propriedades dos materiais finais assim obtidos, nomeadamente, nas propriedades térmicas e mecânicas, entre outras [28, 44, 59].

No final do seu processamento se a percentagem de água presente (como único plastificante) for maior que 15 e menor que 20 % o TPS manterá as propriedades termoplásticas [28]. No entanto, para temperaturas de processamento superiores a 100 °C a água volatiliza provocando uma expansão do material fundido que, quando controlada, pode até ser um efeito desejado nas características finais deste material para aplicações como, por exemplo, em embalagens [28, 58]. Deste modo a expansão da fase fundida verificada à cabeça da extrusora (junto à saída) pode ser um fator relevante na determinação das propriedades do material final [28].

Também a razão amilose/amilopectina do amido nativo utilizado é um fator que influencia significativamente as propriedades mecânicas do material final [12, 27, 44, 49]. Amidos ricos em amilose são caracterizados por possuírem um elevado módulo de Young e reduzida deformação à rutura enquanto amidos ricos em amilopectina por serem dúcteis [12, 44]. A amilopectina devido à sua massa molecular elevada e estrutura ramificada é responsável por aumentar a flexibilidade e alongação dos materiais [12, 44].

1.5.1. Importância dos plastificantes

Os plastificantes são aditivos importantes na indústria de polímeros em geral [30, 31].

Na última década foi registado uma produção mundial de plastificantes de cerca de 5 milhões de toneladas por ano com aplicação em cerca de 60 polímeros e 30 grupos de produtos [30, 31]. A produção de PVC é a aplicação mais relevante com a utilização de cerca de 80 % da produção de plastificantes [30, 31]. Os ftalatos constituem cerca de 92 % da produção mundial de plastificantes [30, 31]. Outros plastificantes disponíveis são os ésteres de ácidos gordos, benzoatos, citratos, glicóis, fosfatos, adipatos, etc. [30, 31].

Atualmente, devido a problemas relativos ao impacto na saúde pública e ambiental de alguns destes plastificantes, como é o caso dos ftalatos, e o interesse crescente em polímeros biodegradáveis de fontes renováveis, como alternativas aos plásticos convencionais, tem-se observado uma procura acentuada por novos plastificantes não tóxicos de origem natural e biodegradáveis [30, 31].

Os plastificantes são classificados como ideais quando são estáveis termicamente, estruturalmente compatíveis com o polímero, lubrificantes o suficiente num largo intervalo de temperatura, insensíveis à radiação solar ultravioleta, resistentes à migração e libertação após a sua incorporação nos materiais, de baixo custo e não tóxicos [30].

Os plastificantes são aditivos que melhoraram a flexibilidade dos materiais poliméricos onde são inseridos, tornando-os menos rígidos e facilmente deformáveis, permitindo ou melhorando a sua processabilidade, ou seja, têm como finalidade reduzir a temperatura de transição vítrea, T_g . Em regra, estes aditivos também aumentam a constante dielétrica e reduzem a densidade, a viscosidade e a carga elétrica dos materiais poliméricos [30, 31]. Têm, ainda, influência noutras propriedades, tais como, o grau de cristalinidade, propriedades óticas, condutividade elétrica, resistência à degradação biológica, etc. [30, 31].

Os plastificantes podem também influenciar as condições de processabilidade destes materiais pois diminuem a energia necessária ao processo (por redução da T_g) e o calor gerado do processo, melhoram a fluidez e a dispersão do leito (por redução da viscosidade), minimizam o desgaste do equipamento e os custos de produção e de manutenção [31].

Os plastificantes são tipicamente líquidos ou resinas com elevado ponto de ebulição, de massa molecular baixa ou intermédia (geralmente, 300 a 600 g·mol⁻¹) e com cadeias lineares ou cíclicas (geralmente, 14 - 40 carbonos) [30, 31]. O seu tamanho relativamente reduzido permite a entrada nos espaços livres entre as cadeias poliméricas possibilitando a diminuição das ligações intermoleculares estabelecidas entre estas e reduzindo a energia necessária para a mobilidade das

cadeias [30, 31]. Assim, ocorre um aumento do volume livre e da mobilidade molecular o que se traduz numa diminuição da T_g , como mencionado anteriormente [30, 31].

Na plastificação do amido os plastificantes mais utilizados são a água (em elevada quantidade) e/ou plastificantes não voláteis e de baixo peso molecular, como o sorbitol, o xilitol, os glicóis, o glicerol, a monoetanolamina, a ureia, a formamida e os monossacarídeos glucose, manose e frutose, e/ou compostos de massa molecular mais elevada que estes, como o maltitol ou os dissacarídeos frutose e sacarose, que são também estruturalmente compatíveis com as cadeias poliméricas de amido [12, 22, 23, 25, 30, 31, 41, 44, 57, 60].

A água é o plastificante mais adequado visto o amido ser um polímero hidrofílico. Contudo, as propriedades do amido plastificado com água são fortemente afetadas pelas condições de armazenamento (temperatura e a humidade relativa atmosférica) visto a água ser uma molécula pequena e com elevada volatilidade [12, 25, 31, 44]. Contudo, a utilização de plastificantes menos voláteis que a água pode prevenir este problema, por exemplo, a utilização de polióis [12].

Os polióis são outros plastificantes hidrofílicos que podem ser usados neste processo pois contêm grupos hidroxilo que estabelecem ligações por pontes de hidrogénio com as cadeias de amido, tal como acontece com a água [12, 30]. O poliol mais utilizado é o glicerol, devido à sua elevada disponibilidade e ao seu baixo custo, e é usado com mistura parcial ou não com água [12, 25, 28, 30, 57]. Contudo, por ser higroscópico, bem como o amido, o material final obtido será hidrofílico e, por isso, sensível à absorção de água e/ou à permeação de humidade relativa o que pode limitar a aplicação dos materiais assim obtidos [12].

Outros plastificantes, dotados de grupos amina e, por isso, capazes também de formar ligações por pontes de hidrogénio ainda mais fortes, podem igualmente ser usados. Estas ligações mais fortes estabelecidas entre o plastificante e as cadeias de amido, tendo como referência o glicerol, limitam o fenómeno de recristalização das cadeias de amido (que dependendo da aplicação do TPS pode ou não ser desejado) e aumentam a tensão máxima [25, 31, 57]. Por exemplo, a monoetanolamina possui um grupo amina e é um plastificante do amido muito eficaz pois consegue restringir a recristalização verificada nos filmes de TPS plastificados com o glicerol melhorando as suas características mecânicas e a estabilidade térmica [31].

1.5.1.1. Glicerol e alguns dos seus derivados

O glicerol é uma matéria-prima da biorefinaria com um enorme potencial. É obtido essencialmente como subproduto da produção de biodiesel, através da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais [61]. Por cada 9 kg de biodiesel produzido forma-se cerca de 1 kg de glicerol com uma pureza de 70-80% [61, 62].

O crescimento verificado, nos últimos anos, na produção de biodiesel (Figura 10) levará inevitavelmente à existência de elevadas quantidades disponíveis de glicerol (só no ano de 2010 a sua produção ultrapassou as 1.2 milhões de toneladas) o que por um lado implica o decréscimo no seu preço e, por outro, a necessidade de encontrar novas aplicações que permitam a sua rentabilização [61].

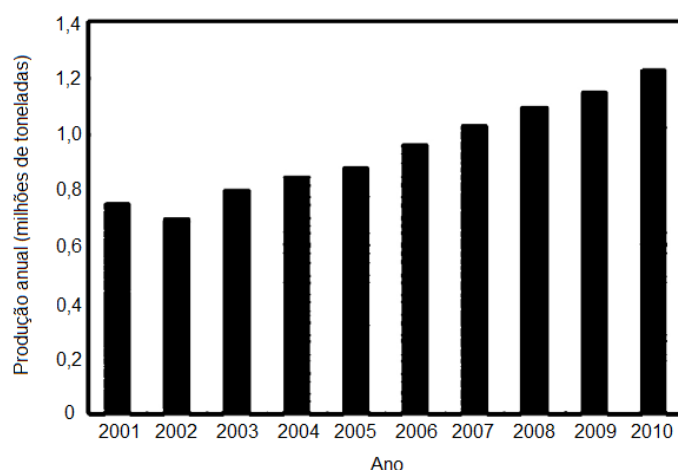


Figura 10 - Estimativa da produção global de glicerol [61].

O glicerol pode ser facilmente oxidado, reduzido, desidratado, halogenado, eterificado, esterificado e pirolisado, permitindo a produção de uma diversa gama de produtos químicos (Figura 11) [61]. Deste modo, este subproduto é já considerado o mais importante da indústria de biodiesel e da oleoquímica em geral [61].

A combinação das suas propriedades químicas e físicas tornam-no num composto único que conta já com mais de 1500 utilizações finais identificadas [62].

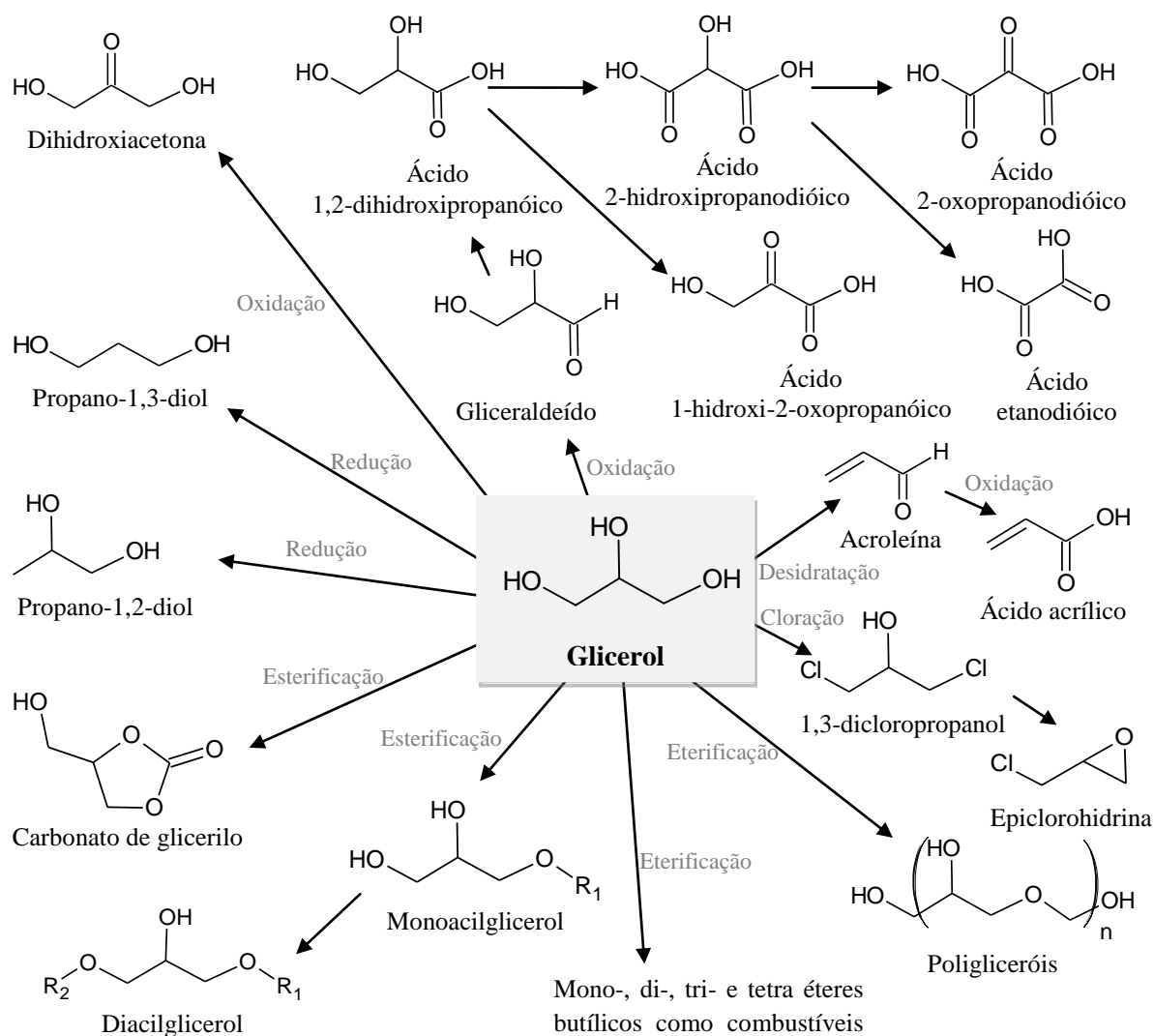


Figura 11 - Produtos químicos derivados do glicerol (adaptado de [61]).

1.5.1.1.1. Propriedades do glicerol

O glicerol apresenta uma reatividade, higroscopicidade e também solubilidade em água elevadas [62]. É também solúvel em álcoois, contudo é insolúvel em hidrocarbonetos [62]. Quando puro apresenta-se como um líquido incolor, viscoso e inodoro, com um gosto doce [62]. Apresenta, ainda, como característica relevante, estabilidade à oxidação em condições de armazenamento [62].

Algumas das propriedades físico-químicas do glicerol (a 20 °C) são as seguintes: massa molecular de 92,09382 g·mol⁻¹, densidade de 1,261 g·cm⁻³, viscosidade de 1,5 Pa·s, ponto de fusão de 18,2 °C, ponto de ebulição de 290 °C, ponto de inflamação (*closed cup*) de 160 °C, tensão de superfície de 64,00 mN·m⁻¹, coeficiente de temperatura de -0,0598 mN(mK)⁻¹ e valor energético de 4,32 kcal·g⁻¹ [62].

1.5.1.1.2. Aplicações do glicerol e outros derivados do glicerol

O glicerol é utilizado como aditivo ou como matéria-prima em alimentos, tabaco, medicamentos e para a produção de nitroglicerina, de resinas alquídicas e de poliuretanos, entre outras aplicações, conforme se observa na Figura 12 [62].

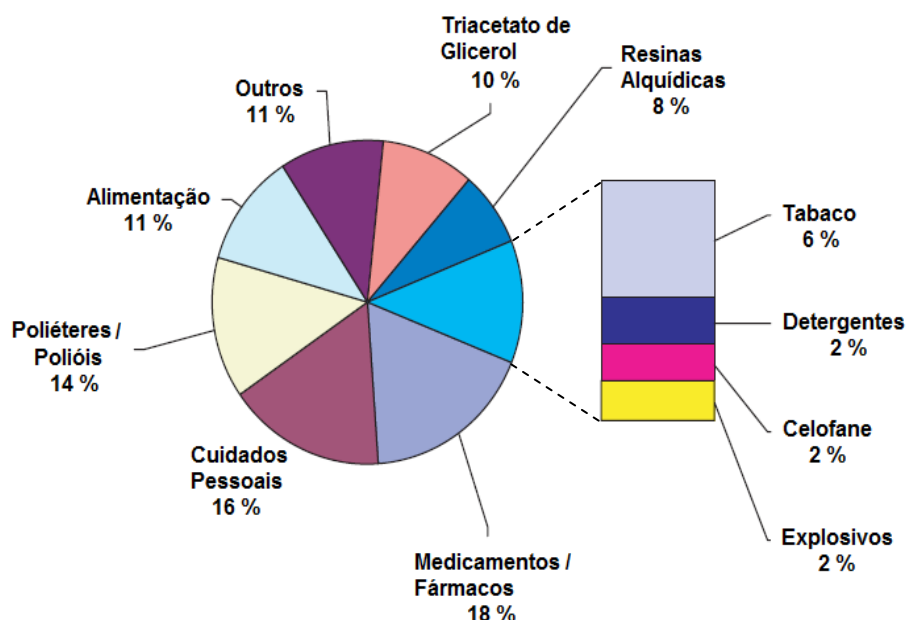


Figura 12 - Representação gráfica do mercado do glicerol (volumes e usos industriais) (fonte: Novaol, Maio de 2002), adaptada de [62].

São as áreas farmacêutica e de cosméticos aleadas aos produtores de pasta de dentes que contabilizam a maior fatia do mercado de glicerol, 28%, os produtores de tabaco, 15%, a área da alimentação, 13%, e os produtores de poliuretano, 11%, são também mercados importantes [62]. O mercado restante corresponde aos produtores de lacas, vernizes, tintas, adesivos, plásticos sintéticos, celulose regenerada (produção de celofane), explosivos, entre outros.

Nestas aplicações o glicerol é utilizado como:

- Substituto do propilenoglicol (pode ser convertido neste e tem propriedades semelhantes, como o facto de ser humectante) [62];
- Suavizante, humectante, lubrificante, laxante e expetorante (na indústria farmacêutica) [62];
- Emoliente, humectante, lubrificante e solvente (na área da higiene pessoal e cosmética, por exemplo, em cremes, maquilhagens, pastas dos dentes, sabão, etc.) [62];
- Plastificante (em materiais como filmes de celulose regenerada, resinas alquídicas e papéis especiais, etc.) [62];

- Conservante, solvente, adoçante, plastificante, lubrificante (na indústria alimentar, tendo já uma vasta gama de aplicações devido à sua natureza não tóxica, ao seu baixo valor calórico e ao sabor agradável (quando comparado com outros polióis)) [62];
- Iniciador (na produção de polióis para espumas flexíveis e para espumas rígidas de poliuretano) [62].

O glicerol pode também ser utilizado para a produção de uma variedade de produtos químicos de valor acrescentado.

Na Figura 11 estão indicados os principais produtos obtidos por modificação química do glicerol. Podendo destacar-se a di-hidroxiacetona utilizada na indústria de cosméticos, ácido succínico e ácido cítrico na indústria alimentar e farmacêutica, poli(hidroxiálcanoatos) na medicina e agricultura [62]. Alguns derivados do glicerol revelam-se promissores como as soluções alternativas aos aditivos de *diesel* convencionais, para o *diesel*, a gasolina, o biodiesel e misturas de biodiesel-*diesel* [63]. Os poli(gliceróis) são também derivados importantes do glicerol biodegradáveis, obtidos pela condensação alcalina do glicerol seguida de hidrólise, neutralização e purificação, são usados como produtos químicos de valor acrescentado em aplicações na cosmética, em fármacos, na alimentação, em plásticos (por exemplo, para a produção de ésteres de poliglicerol) e em produtos de cuidados pessoais [32-34, 39].

1.5.1.2. Influência dos plastificantes nas propriedades do amido termoplástico

Como já mencionado, o amido termoplástico é um material viscoelástico e as suas propriedades dependem não só da origem botânica do amido, das suas condições de processamento e das condições de armazenamento, mas também do plastificante e da quantidade utilizada. Na Figura 13 é representado o efeito dos plastificantes, glicerol e água, e da sua proporção na T_g do amido termoplástico.

Relativamente às propriedades mecânicas, para o mesmo plastificante, quando utilizado em menor quantidade, o material apresenta um comportamento vítreo, isto é, por um lado é rígido e, por outro, frágil [12, 44, 60]. A proporção reduzida de plastificante pode mesmo originar um efeito contrário à sua função, designado por anti-plastificação. Já para uma quantidade elevada é atingido um comportamento elastomérico, apresentando os materiais obtidos comportamento termoplástico [44]. O aumento da quantidade de plastificante permite a estes materiais serem mais flexíveis e com maior alongação. O glicerol, enquanto plastificante do amido, dota estes materiais com uma certa força e resistência [44]. No caso em que são usadas proporções muito elevadas de

plastificante o material final obtido assemelha-se a uma pasta ou gel devido ao número reduzido de interações entre cadeias de amido nos domínios amorfos [44].

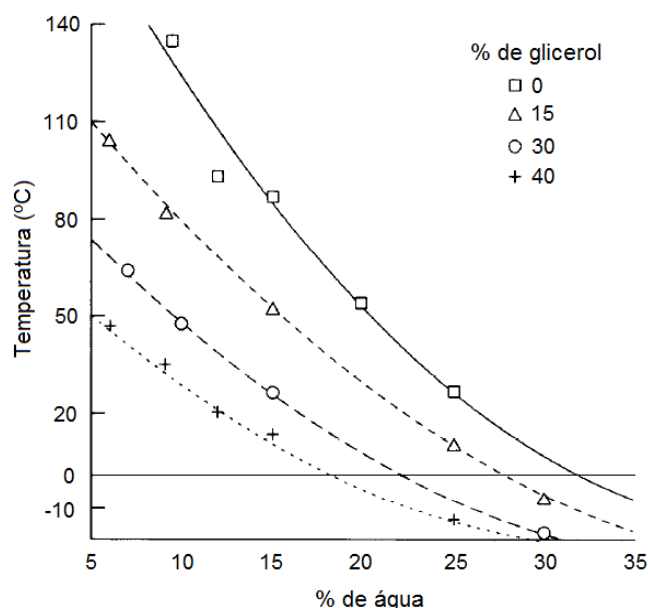


Figura 13 - Variação da temperatura de transição vítrea em função da quantidade de água em amostras de TPS com diferentes percentagens de glicerol [44].

Foi estudado o efeito da anti-plastificação nas propriedades do amido derivado da quantidade reduzida de plastificantes (neste caso, água e glicerol) utilizados, isto é, da proporção reduzida de plastificantes [12, 60]. Verificou-se que para concentrações de glicerol menor que 12 % em massa, com um aumento da quantidade de plastificante se obteve um decréscimo na tensão e na deformação de rutura [12]. Este efeito foi também observado num outro estudo onde é utilizado sorbitol, em sistemas de plastificantes, em que ocorreu também um aumento da dureza do material final [12]. Tal é devido às interações plastificante – polímero (cadeias de amido) formarem uma rede através de pontes de hidrogénio ou cristaltos [12]. O material assim obtido é frágil e difícil de trabalhar [12, 22, 60]. Para valores superiores a 20 % em massa de plastificante o material é significativamente mais flexível, tendo assim maior deformação à rutura [12, 22].

Num outro trabalho foram preparadas misturas binárias de glicerol (30 phr) e outros polióis (20 phr), designadamente, o xilitol, sorbitol, e maltitol para plastificar amido de milho [25]. Neste trabalho verificou-se que com a diminuição da quantidade da proporção de glicerol de 60 phr para 40 phr se registou um aumento da tensão máxima e uma diminuição da deformação de rutura das amostras, respetivamente, cerca de 0,8 para 9,5 MPa e de 115 para 10 % [25]. O mesmo aconteceu com a diminuição da proporção de glicerol e aumento na mesma proporção de sorbitol (mantendo a proporção de 50 phr), tendo sido obtido um aumento da tensão máxima e uma diminuição da deformação máxima cerca de 2,5 para 10,4 MPa e de 104 para 34 %, respetivamente [25]. Este

efeito foi ainda observado para o aumento da massa molecular do poliol utilizado (do xilitol para o maltitol, mantendo a proporção de 50 phr), tendo como referência a amostra plastificada unicamente com glicerol, o aumento da tensão máxima e diminuição da deformação máxima registados foram, respetivamente, de 2,63 para 16,26 MPa e de 102,93 para 7,32 % [25]. A estabilidade térmica foi também significativamente superior para a amostra onde foi utilizado o poliol de maior massa molecular, o maltitol [25].

A utilização de monossacarídeos como plastificantes de filmes de amido (em comparação com os polióis) revelou, em testes de tração, uma elevada compatibilidade estrutural entre estes e o amido, que promoveu uma menor permeação ao vapor de água [25]. Esta compatibilidade foi associada à formação de complexos (monossacarídeos – cadeias de amido) mais densos [25]. Contudo, no caso da sacarose, a estrutura molecular mais volumosa limita a ligação eficiente entre as cadeias deste dissacarídeo e o amido, não se observando melhoria das propriedades mecânicas [23].

A presença de um componente hidrofóbico (por exemplo, um lípido) na matriz do amido plastificado pode diminuir a sua sensibilidade à absorção da água e consequentemente à humidade, contudo em quantidades suficientemente elevadas pode dar origem à separação de fases [23, 31, 64-66]. Num trabalho foram preparados filmes e revestimentos baseados em amido para proporções de amido/plastificante/lípido entre 33,8/33,8/1,7 e 30,2/30,2/12,1 em base seca, cujo lípido e plastificante utilizados foram óleo de girassol e glicerol ou sorbitol, verificou-se que a adição do lípido diminui a permeabilidade ao vapor de água [64, 65]. Noutro trabalho foram também preparados filmes (amido/lípido) baseados em amido com um monoglicerídeo acetilado (*Acetem*) tendo sido observado o mesmo efeito do trabalho anterior, bem como a diminuição de todos os parâmetros mecânicos dos ensaios de tração para concentrações mais elevadas do monoglicerídeo, e ainda a possibilidade de ocorrência de separação de fases para uma proporção de monoglicerídeo/amido de 10g/100g [65, 66].

1.5.2. Cristalinidade no amido termoplástico

Depois do processamento do amido, no processo de arrefecimento, ocorre cristalização da amilose [26, 44, 67]. Esta cristalização depende da quantidade de amilose e fonte botânica do amido, da proporção de plastificante(s), do(s) plastificante(s) utilizado(s), e das condições de armazenamento [44].

A influência do tempo na reorganização molecular (que está também relacionada com o processamento do amido e com as condições de armazenagem) é também um fator determinante para as propriedades dos materiais obtidos [12, 44].

Verificou-se que materiais de TPS (numa proporção de plastificantes inferior a 25%) quando armazenados a uma temperatura inferior à T_g podem sofrer um aumento das suas densidades atribuído à ocorrência de envelhecimento físico (*physical ageing*) [12, 26]. Já a uma temperatura superior à T_g promove-se maioritariamente o fenómeno de retrogradação do material com consequente aumento da sua cristalinidade [12]. A retrogradação é o fenómeno lento de reorganização estrutural resultante da cristalização da amilose e da amilopectina que pode levar desde vários dias a mais de 1 mês [12, 22, 26, 44, 49, 68]. Tanto a ocorrência de *physical ageing* como de retrogradação geram um aumento da fragilidade do material, isto é, um aumento da dureza aliado à diminuição da deformação à rutura [12, 26, 44]. Na Tabela II são apresentados dados de um estudo onde se verifica que materiais de amido plastificado com diferentes proporções de glicerol quando sujeitos a diferentes tempos de armazenagem (*ageing*) sofrem um aumento da tensão de rutura, diminuição da deformação de rutura e aumento da rigidez do material (aumento do módulo de Young) [12].

Tabela II - Dados dos parâmetros dos testes de tração para diferentes tempos de armazenagem e proporção de glicerol num amido de trigo [12].

Proporção glicerol/ amido	2 Semanas de <i>ageing</i>			6 Semanas de <i>ageing</i>		
	Módulo de Young (MPa)	Tensão de rutura (MPa)	Deformação de rutura (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de rutura (MPa)	Deformação de rutura (%)
0,135	997 (59)	21,4 (1,0)	3,8 (0,3)	1,144 (42)	21,4 (1,7)	3,4 (0,4)
0,257	52 (9)	3,3 (0,1)	126,0 (2,0)	116 (11)	4,0 (0,1)	104,0 (4,7)
0,358	26 (4)	2,6 (0,1)	110,0 (11,1)	45 (5)	3,3 (0,1)	98,2 (5,2)
0,538	2 (1)	0,6 (0,2)	90,7 (4,8)	11 (1)	1,4 (0,1)	60,4 (5,2)

Amostras armazenadas a 23 °C e 50 % de humidade relativa.

Com o passar do tempo, o plastificante e a quantidade deste presente nestes materiais podem interferir na velocidade de cristalização [44]. Por exemplo, quantidades mais elevadas de água promovem o aumento da velocidade de cristalização. Contrariamente, o glicerol favorece a diminuição da velocidade de cristalização quando mantida a quantidade de água constante, devido às interações amido – glicerol (redução da mobilidade do amido) e à estabilização da quantidade de água presente [44]. Porém visto o glicerol ser um composto higroscópico, geralmente a quantidade de água presente nestes materiais aumenta potenciando um aumento da velocidade de cristalização [44].

Como referido anteriormente, a re-cristalização nem sempre é desejada e como tal, pode ser causa suficiente para que o TPS obtido perca a sua aplicabilidade, isto é, o seu valor [31, 49].

1.5.3. Aplicações/materiais obtidos a partir de amido termoplástico

Apesar da biodegradabilidade do TPS, o facto de este ter uma sensibilidade à água elevada pode impossibilitá-lo de ser utilizado como material alternativo aos plásticos convencionais em determinadas aplicações [9]. A degradação do amido, no processamento, e a recristalização das suas cadeias podem também constituir desvantagens [30, 69].

Para dar resposta a estes problemas é preciso, por exemplo, modificar quimicamente estes materiais ou recorrer a sistemas multifásicos (compósitos, misturas, ou sistemas de multi-camadas) baseados em TPS (estes últimos estão ilustrados na Figura 14) [14, 28, 58].

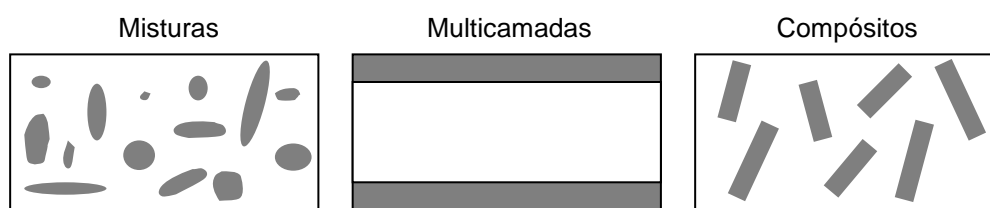


Figura 14 - Representação esquemática dos sistemas multifásicos baseados em TPS - TPS a branco e outros materiais a cinzento - (adaptada de [14, 58]).

As modificações químicas destes materiais baseiam-se, essencialmente, na diminuição da sua natureza hidrofílica por funcionalização dos grupos OH (por exemplo, com diisocianatos) nas cadeias de amido, e pode ocorrer na etapa do seu processamento (enxerto ou extrusão reativa do TPS) ou previamente por utilização de amidos modificados quimicamente como, por exemplo, amidos acetilados [58, 70]. Contudo estas modificações por reação química podem gerar problemas ao nível da toxicidade dos materiais e da formação de subprodutos, implicando processos de purificação destes materiais o que resulta num aumento do custo de produção e, por conseguinte, do produto final [58]. Muitos dos materiais assim obtidos não são, por isso, viáveis ao nível económico e/ou de saúde pública e meio ambiente [58].

Como alternativa promissora surge a utilização de TPS em sistemas multifásicos. Nestes sistemas o TPS pode servir como componente que aumenta a biodegradabilidade do material final como enchimento ou como componente não tóxico de baixo custo, compostável, com enorme biodisponibilidade e de fonte renovável [28, 58].

Nas misturas, tal como o nome indica, o TPS é utilizado por mistura com um ou mais polímeros [28, 58]. A sua aplicação neste tipo de sistemas pode também permitir melhorar o seu desempenho mecânico. As misturas baseadas em TPS que constituem já produtos comerciais são, por exemplo, o Mater-Bi® e o Bioplast®, produzidos pela Novamont e Biotec, respetivamente [28, 71, 72]. Os outros polímeros envolvidos nestas misturas são, para estes últimos casos, polímeros não biodegradáveis (polioleofinas) e poliésteres biodegradáveis (como a poli- ϵ -caprolactona) [58, 71]. As aplicações destes materiais são variadas, como por exemplo embalagens, produtos descartáveis como, talheres, pratos, copos e sacos, e em produtos para as indústrias agrícola, automóvel, farmacêutica, da saúde e higiene pessoal, etc. [58, 71, 72]. Outros polímeros têm também sido utilizados em misturas com TPS tais como, o poli(ácido acrílico) (PAA), poli(acetato de vinilo) (PVAc), poli(álcool de vinilo) (PVA), o poli(etileno-co-álcool de vinilo) (EVOH), ou os agromateriais celulose e seus derivados, lenhina, proteína do milho, borracha natural, entre outros [28, 58]. Contudo os poliésteres biodegradáveis são os que têm ganho maior importância em misturas com o TPS como, por exemplo, a poliesteresamidas (PEA), o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV), poli(D,L-ácido láctico) (PLA), o poli(3-hidroxibutirato) (P3HB), o poli(sucinato de butileno-co-adipato) (PBSA) e o poli(adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) [28, 58]. Estes poliésteres apresentam como vantagens, em misturas com o TPS, o facto de estes poderem diminuir o seu carácter hidrofílico e a sua permeabilidade à água, e melhorar as suas propriedades mecânicas [28, 58].

No sistema multi-camadas o TPS é utilizado como componente hidrofílico na camada central e nas camadas exteriores a esta são usados o(s) componente(s) hidrofóbico(s), sendo este sistema utilizado principalmente para diminuir a sensibilidade à permeação de vapor de água [58]. Todavia, este sistema revela alguns problemas no seu processamento e na qualidade e funcionalidade dos materiais assim obtidos [58]. Os estudos a este tipo de sistema centram-se no seu processamento, existindo portanto poucas aplicações conhecidas do TPS neste tipo de sistemas. Contudo alguns dos polímeros usados são o polietileno (PE) e os poliésteres PCL, PBSA, PEA, PLA, PHBV e PBAT [58, 73, 74]. Por exemplo, para o caso da utilização de PE no sistema multicamadas com amido, PE/PEg/amido/PEg/PE, foi necessária a sua funcionalização com ácido maleico (PEg) [74]. Este sistema demonstrou ter melhores propriedades de barreira a condições de humidade relativa elevada face ao sistema de multicamadas comercial PE/PEg/EVOH/PEg/PE [74].

Os compósitos constituem outro sistema multifásico em que geralmente o TPS é utilizado como a matriz e fibras sintéticas ou naturais como o reforço, sendo as fibras naturais, as de maior importância pois resultam em compósitos completamente biodegradáveis, designando-se estes por biocompósitos [28, 58]. A utilização maioritária de fibras naturais com propriedades superiores ao

TPS (como, por exemplo, resistência à permeação de vapor de água e melhores propriedades mecânicas) possibilitam melhorar as propriedades do TPS e obter materiais finais mais interessantes [28, 30, 58]. As fibras naturais mais utilizadas derivam da madeira. Os compósitos assim obtidos registam aumentos na tensão máxima e no módulo de Young superiores, a 100 % e 50 %, respetivamente, face ao material não reforçado [28]. Um destes casos é o do trabalho que utiliza como reforço fibras de celulose da pasta de *Eucalyptus urograndis* (16 % m/m), numa matriz de TPS que contém 30 % (m/m) de glicerol, foi registado um aumento de 100 % na tensão máxima e mais de 50 % no módulo de Young [75]. Existem também trabalhos em que foi utilizado *whiskers* de tunicados (celulose animal), com dimensões nanométricas como reforço no mesmo tipo de matriz (constituindo nanocompósitos) com resultados positivos no aumento da tensão máxima, módulo de Young (a presença destas fibras favorece o efeito de cristalização) e da estabilidade térmica do material não reforçado [14, 58]. Num outro trabalho foram utilizadas nanofibrilas de celulose bacteriana como reforço [14]. Verificou-se que melhoraram não só a compatibilidade com a matriz de amido termoplástico como também propriedades mecânicas dos materiais compósitos obtidos face à celulose vegetal como reforço) [14]. Nestes dois últimos casos a adesão interfacial face aos compósitos com celulose vegetal é aumentada devido ao aumento área interfacial, por utilização de reforço com dimensões nanométricas [14, 58]. Porém podem também ser utilizadas como materiais de reforço outras fibras naturais (por exemplo, do linho, da rami, etc.), microfibrilas (por exemplo, a celulose nanométrica bacteriana), lenhina, minerais, entre outros [28, 58].

Este trabalho teve assim como finalidade preparar e estudar novos materiais biodegradáveis baseados em TPS. Para tal foram primeiramente testados como plastificantes do amido derivados do glicerol, poligliceróis e acilgliceróis. Posteriormente os materiais plastificados obtidos foram caracterizados para avaliação da influência dos plastificantes nas propriedades finais dos materiais baseados em TPS.

Este estudo permitiu, desta forma, averiguar se estes plastificantes permitem melhorar as propriedades do TPS aumentando a sua gama de aplicabilidade.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritas as matérias-primas e as metodologias utilizadas na preparação dos materiais baseados em amido, e são apresentados os métodos e as técnicas envolvidas na sua caracterização.

2.1. Materiais e métodos

2.1.1. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para a preparação das amostras de amido termoplástico foram o amido de milho (27% de amilose e humidade relativa de $\approx 10\%$), o glicerol ($\geq 99,5\%$), o ácido esteárico (95 %), provenientes da *Sigma-Aldrich*, o diglicerol ($\geq 90\%$), o triglicerol (35 a 55 %) e o tetraglicerol (25 a 45 %) fornecidos pela *Solvay*, a α -monopalmitina (95,0 %) obtida da *TCI*, a monoacetina ($> 70\%$) e a diacetina (41 e 47 %) provenientes da Alfa Aesar.

Para o teste de absorção de água foram utilizados os sais: nitrato de magnésio hexahidratado ($> 97\%$), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fornecido pela Riedel-de Haën e cloreto de bário dihidratado ($> 99\%$), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, proveniente da Acros Organics.

Na Tabela III são apresentadas as densidades e massas moleculares do glicerol e derivados do glicerol utilizados neste trabalho.

Tabela III - Densidade e massa molecular dos plastificantes utilizados.

Plastificante		$\rho_{T=25^\circ\text{C}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$M / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
Glicerol	G	1,25	92,09
Diglicerol	PG2	1,28	166,17
Triglicerol	PG3	1,28	≈ 250
Tetraglicerol	PG4	1,28	- ¹
Monoacetina	AMA	1,21	134,13
Diacetina	ADA	1,19	176,17
α -Monopalmitina	AMP	- ¹	330,51

¹ – Dados não disponíveis.

2.1.2. Preparação das amostras de amido plastificado e equipamento utilizado

Para posterior caracterização e avaliação foram preparadas amostras de amido termoplástico por suas abordagens, nomeadamente, *solvent-casting* e *melting mixing*.

A metodologia *solvent-casting* envolveu o cozimento do amido, seguido da sua plastificação e evaporação do solvente para a preparação das amostras de amido plastificado.

Para a obtenção de amostras de amido plastificado com as formas e as dimensões pretendidas foi utilizada a metodologia *melting mixing* seguida de moldagem por injeção. Assim, foram concebidas previamente as pré-misturas desejadas sendo depois processadas numa misturadora e, finalmente injetadas, em moldes, através de uma injetora. A misturadora utilizada foi uma *Plastograph EC Brabender* e a injetora uma *HAAKE MiniJet II* da Thermo Scientific. Estes equipamentos bem como os formatos das amostras de amido plastificado obtidas são apresentados nas figuras seguintes, Figura 15 e Figura 16.



Figura 15 - Fotografia da misturadora *Plastograph EC Brabender*.



Provetes



Norma ISO 527-2-5A

60 x 10 x 1 mm³

Figura 16 - Fotografias da injetora *HAAKE*, à esquerda, e dos provetes de TPS obtidos por injeção, à direita.

2.1.2.1. Metodologia da preparação de amostras de amido plastificado por *solvent casting*

Na preparação das amostras baseadas em amido por *solvent casting* foi necessário primeiro proceder ao cozimento do amido em água (a 3 % massa de amido/volume de água) a 90 °C durante 30 min com agitação, tendo sido de seguida esta solução arrefecida até aos 60 – 70 °C. Após o arrefecimento foram retiradas amostras de 80 mL da solução de amido cozido para erlenmeyers e foi adicionado o plastificante (ou uma mistura de plastificantes) a cada um. Estas soluções foram imediatamente submetidas a agitação durante 30 min e mantidas a uma temperatura superior a 60 °C. Procedeu-se, depois, à degaseificação das soluções, à colocação de 30 g de cada solução em placas acrílicas (moldes) e evaporação do solvente das soluções por colocação destas na estufa durante aproximadamente 12 horas a uma temperatura de 30 °C.

Cada amostra preparada por *solvent casting* foi formulada para a obtenção de 2 filmes. Na Tabela IV é apresentada a composição de cada amostra baseada em amido.

Tabela IV - Proporção de plastificantes utilizados para a preparação das amostras baseadas em amido por *solvent casting*.

AMOSTRAS	Proporção / % massa seca de amido						
	Plastificantes						
	G	PG2	PG3	PG4	AMA	ADA	AMP
F1_G	30	-	-	-			
F_PG2	-	30	-	-			
F_PG3	-	-	30	-			
F_PG4	-	-	-	30			
F_GPG2	15	15	-	-			
F_GPG3	15	-	15	-			
F_GPG4	15	-	-	15			
F_PG2PG3	-	15	15	-			
F_PG2PG4	-	15	-	15			
F_PG3PG4	-	-	15	15			
F2_G	30				-	-	-
F_GAMA2,5	27,5				2,5	-	-
F_GAMA5	25				5	-	-
F_GAMA10	20				10	-	-
F_GADA2,5	27,5				-	2,5	-
F_GADA5	25				-	5	-
F_GADA10	20				-	10	-
F_GAMP2,5	27,5				-	-	2,5
F_GAMP5	25				-	-	5
F_GAMP10	20				-	-	10

Amostra de TPS
referência

Legenda:

G – Glicerol; PG2 – diglicerol; PG3 – triglicerol; PG4 – tetraglicerol;
AMA – monoacetina; ADA – diacetina; AMP – α -monopalmitina.

2.1.2.2. Metodologia da preparação de amostras de amido plastificado por *melting mixing*

Para a preparação de amostras de amido plastificado por *melting mixing* foram inicialmente efetuadas as pré-misturas para as composições desejadas e apresentadas na Tabela V. A conceção das pré-misturas envolveu a adição de cada componente a um saco de polietileno, onde foi também colocado cerca de 0,5 % de ácido esteárico (para ajudar na remoção do material após o seu processamento na misturadora), e misturado manualmente até ter sido obtida uma massa homogénea. A massa correspondente à proporção de cada componente foi calculada pela Equação 1 que expressa a capacidade útil da misturadora (70 %), isto é, a massa total da amostra, na misturadora.

$$m = V \cdot \rho_M \cdot K \quad \text{Equação 1}$$

Em que, m corresponde à massa total do material testar, V ao volume máximo da misturadora (30 cm³), ρ_M à densidade da mistura à temperatura ambiente ($\rho_{\text{amido}} = 1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $\rho_{\text{ácido esteárico}} = 0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e K à capacidade útil da misturadora.

De seguida procedeu-se à plastificação das pré-misturas na misturadora a 120 °C e 60 rpm durante 8 minutos.

Posteriormente os materiais plastificados foram injetados em moldes específicos de forma a obterem-se provetes para a caracterização dos materiais finais (por exemplo, por ensaios de tração e de absorção de água). As condições utilizadas na injetora foram as seguintes:

- Temperatura do cilindro = 140 °C;
- Temperatura do molde = 100 °C;
- Pressão de injeção = 400 bar, durante 10 s;
- Pressão pós injeção = 200 bar, durante 4 s.

Os moldes utilizados eram caracterizados um por dimensões de 60 mm x 10 mm x 1 mm, e outro segundo a norma *ISO 527-2-5A*. Foram realizados cerca de 3 provetes para cada molde.

Tabela V - Proporções de plastificantes e água usadas na composição das pré-misturas submetidas ao processamento por *melting mixing*.

PRÉ- MISTURAS	Proporção / % massa seca de amido							
	Plastificantes							Água
	G	PG2	PG3	PG4	AMA	ADA	AMP	
P1_G	30	-	-	-				25
P_PG2	-	30	-	-				25
P_PG3	-	-	30	-				25
P_PG4	-	-	-	30				25
P2_G	30				-	-	-	25
P_GAMA2,5	27,5				2,5	-	-	25
P_GAMA5	25				5	-	-	25
P_GAMA10	20				10	-	-	25
P_GADA2,5	27,5				-	2,5	-	25
P_GADA5	25				-	5	-	25
P_GADA10	20				-	10	-	25
P_GAMP2,5	27,5				-	-	2,5	25
P_GAMP5	25				-	-	5	25
P_GAMP10	20				-	-	10	25

Amostra de TPS referência

Legenda:

G – Glicerol; PG2 – diglicerol; PG3 – triglicerol; PG4 – tetraglicerol; AMA – monoacetina; ADA – diacetina; AMP – α-monopalmitina.

2.2. Caracterização dos materiais de TPS preparados

As amostras obtidas foram caracterizadas por: microscopia eletrónica de varrimento (SEM), análise por difração de raios-X (XDR), análise termogravimétrica (TGA), ensaios de tração, determinação de ângulos de contacto com a água e testes de absorção de água.

2.2.1. Técnicas de caracterização utilizadas

2.2.1.1. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Nesta técnica foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento *Hitachi SU-70 O SEM* operado a 1 kV para obter imagens para análise da morfologia da superfície das amostras de amido plastificado com α -monopalmitina.

Para esta análise foi necessário previamente, depois de imersas em azoto líquido, quebrar amostras dos materiais de TPS obtidos por *melting mixing* e cobrir as suas zonas de fratura com

carbono. Para análise dos materiais de TPS obtidos *solvent casting* foram cortadas pequenas amostras destes e cobertas com carbono.

2.2.1.2. Análise por difração de raios-X (XDR)

Esta análise envolveu o uso do difractor *X'pert MPD* usando radiação Cu $\text{K}\alpha$ para a caracterização das amostras determinando os seus picos de difração de raios-X e o seu amorfismo.

2.2.1.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Esta técnica consistiu no registo da variação da massa das amostras quando submetidas a um programa de temperaturas para determinação da estabilidade térmica das amostras de TPS e dos seus componentes.

A análise termogravimétrica foi efetuada através do analisador *Shimadzu TGA 50* equipado com uma célula de platina, com as seguintes condições:

- Temperatura inicial: 20 °C;
- Temperatura final: 800 °C;
- Velocidade de aquecimento: 10 °C·min⁻¹;
- Atmosfera: nitrogénio (fluxo de 20 mL·min⁻¹).

2.2.1.4. Ensaio de tração

Estes ensaios envolveram a utilização de um texturómetro *TA-Hdi* (Texture Analyser) da *Stable Micro System* (apresentado na Figura 17).

Neste equipamento as amostras foram estiradas ou alongadas através de forças de tração até à sua rutura de forma a determinar os seus parâmetros mecânicos (ASTM Standard D 638, “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”).

Para os ensaios das amostras de amido plastificado obtidas por *solvent casting* foi necessário preparar amostras destas em formato retangular com dimensões de 9 a 6 cm de comprimento e 1 cm de largura.

Foram determinadas as larguras e espessuras médias das amostras de amido plastificado obtidas pelas duas metodologias usadas através do uso de um paquímetro digital ($\pm 0,01$ mm) e de um micrómetro digital ($\pm 0,001$ mm), respetivamente, para o cálculo da área de secção de cada amostra.

Antes de cada ensaio, estas amostras de amido plastificado foram presas devidamente às garras fixa e móvel do texturómetro, que se podem observar na Figura 17, e colocadas numa posição inicial adequada. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de deformação extensional (constante) ou taxa de deslocamento de $0,50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

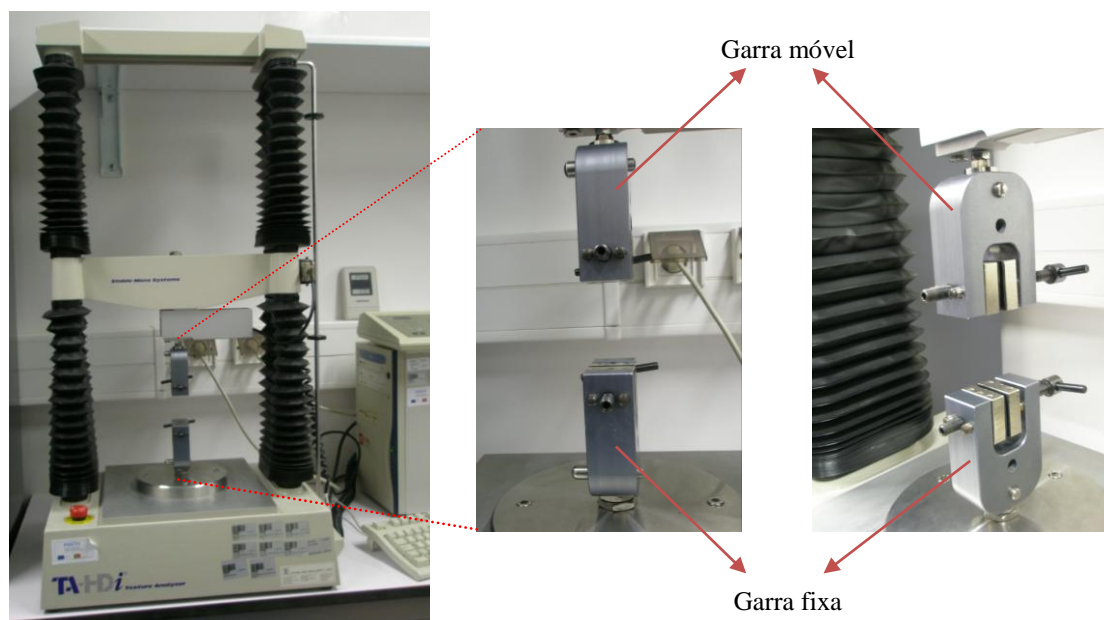


Figura 17 - Fotografias do texturómetro TA-Hdi e das suas garras fixa e móvel.

2.2.1.5. Medição dos ângulos de contacto com a água

Na determinação dos ângulos de contacto entre a água e a superfície das amostras de TPS obtidas por *solvent casting* de amido plastificado foi usado o equipamento *Surface Energy Evolution System* comercializado pela Universidade Brno (República Checa).

Na Figura 18 observa-se uma ilustração do ângulo de contacto estabelecido entre um líquido e uma superfície sólida na presença de um gás (por exemplo, ar).

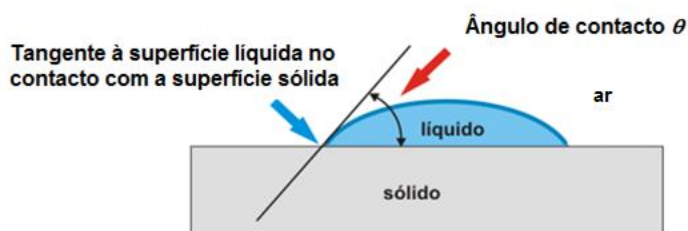


Figura 18 - Representação esquemática do ângulo de contacto originado por uma gota de líquido em contacto com uma superfície sólida na presença de um determinado gás (ar) (adaptada de [76]).

A determinação destes ângulos foi efetuada por colocação de uma gota de água destilada na superfície das amostras de amido plastificado (substrato), captura de imagens e manipulação do método computacional do equipamento. Para a amostra do filme de amido plastificado com 30 % de glicerol foram efetuadas 10 medições, visto ser a amostra referência, e para as restantes 6 medições.

Na Figura 19 são apresentadas imagens do método computacional utilizado para determinar o ângulo de contacto estabelecido entre uma gota de água e a amostra de um filme de TPS, como substrato, sob as condições atmosféricas.

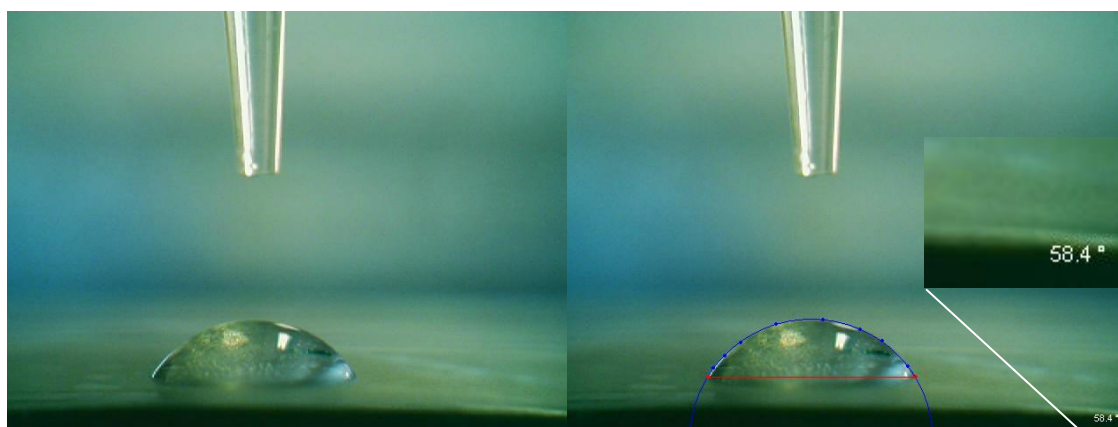


Figura 19 - Método de determinação computacional do ângulo de contacto com a água da amostra F2_G.

2.2.1.6. Testes de absorção de água

As amostras de amido plastificado foram previamente cortadas em formatos e massas aproximadas e depois armazenadas no exsiccador durante 3 dias para estabilização do seu conteúdo de água.

Para períodos de armazenamento as amostras foram pesadas e colocadas em câmaras de vidro onde foram previamente adicionadas soluções saturadas de BaCl_2 e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para criar atmosferas de humidades relativas, 50 e 91%, respetivamente.

Até à obtenção de valores constantes, foram realizadas novas medições de massa das amostras durante períodos de tempo específicos. As percentagens de absorção de água das amostras foram calculadas segundo a seguinte expressão:

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{(m_t - m_s)}{m_s} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que m_t corresponde à massa da amostra ao fim de um tempo t e m_s à massa da amostra seca.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos neste trabalho e a sua discussão.

Este encontra-se dividido em dois subcapítulos, o primeiro (subcapítulo 3.1) é relativo à preparação das amostras de amido termoplástico a partir de derivados de glicerol, poligliceróis e acilgliceróis, e o segundo (subcapítulo 3.2) trata a caracterização dos materiais finais obtidos. Na preparação das amostras de amido plastificado é estudado o efeito destes compostos e da sua proporção na plastificação do amido de milho e nas características dos materiais finais obtidos. Na caracterização das amostras de amido plastificado é avaliada a influência dos plastificantes utilizados nas suas propriedades.

A discussão dos resultados pode ainda encontrar-se dividida em duas partes, de acordo com os objetivos do trabalho. A primeira parte diz respeito ao estudo dos poligliceróis (diglicerol (PG2), o triglicerol (PG3) e o tetraglicerol (PG4)) como plastificantes do amido. A segunda parte à utilização de misturas de glicerol com acilgliceróis (α -monopalmitina AMP), diacetina (ADA) e monoacetina (AMA)) para plastificar o amido e diminuir a natureza hidrofílica dos materiais assim obtidos.

3.1. Preparação das amostras de amido termoplástico

As amostras de amido plastificado foram preparadas de acordo com metodologias conhecidas e já mencionadas, *solvent casting* e *melting mixing* [14].

Na Tabela VI é apresentada uma lista das amostras do amido de milho nativo plastificado e não plastificado. Os poligliceróis triglicerol e tetraglicerol revelaram-se ineficientes na plastificação do amido de milho, pois as amostras de TPS preparadas por *solvent casting* com 30 % de triglicerol (F_PG3) e com 30 % tetraglicerol (F_PG4) encontravam-se muito partidas e, por isso, frágeis. As pré-misturas para a mesma proporção de plastificantes, P_PG3 e P_PG4, também não plastificaram. Este facto foi verificado por na misturadora as amostras obtidas formarem, não uma massa de material homogénea, plástica e compacta mas polvorenta. Na Figura 20 são apresentadas imagens que evidenciam estes resultados. A incapacidade do triglicerol e do tetraglicerol em plastificar as amostras de amido deve-se possivelmente à sua elevada massa e volume moleculares face ao glicerol e ao conseqüente menor número de grupos hidroxilos de plastificantes presentes.

Nesta tabela é também possível verificar que as misturas de plastificantes com 10 % de diacetina (P_GADA10) e de α -monopalmitina (P_GAMP10) não plastificaram o amido de milho nativo pelas duas metodologias. Tal pode ter sido devido à compatibilidade reduzida entre as

cadeias de amido e estes compostos e ao facto da proporção de glicerol utilizada, na preparação destas amostras, ter sido a mais baixa, 20 %, e por isso não suficiente para assegurar a plastificação e homogeneização dos materiais assim obtidos. A compatibilidade reduzida pode ter sido, particularmente, mais acentuada no caso das amostras de α -monopalmitina devido a esta conter uma cadeia alifática considerável, causando, no caso limite, a não plastificação do amido. Na metodologia *solvent casting* o problema de mistura para as amostras com monopalmitina foi observado pela existência de partículas dispersas aleatoriamente na sua matriz, conferindo-lhes uma certa rugosidade. A não plastificação do amido por estas misturas de plastificantes foi identificada pela formação de uma massa polvorenta no caso das amostras obtidas por *melting mixing* e pela obtenção de amostras muito partidas no caso do *solvent casting*.

Tabela VI - Lista das amostras preparadas plastificadas e não plastificadas.

Lista das amostras	Plastificadas	Não plastificadas
F1_G	+	
F_PG2	+	
F_PG3		+
F_PG4		+
F_GPG2	+	
P1_G	+	
P_PG2	+	
P_PG3		+
P_PG4		+
F2_G	+	
F_GAMA2,5	+	
F_GAMA5	+	
F_GAMA10	+	
F_GADA2,5	+	
F_GADA5	+	
F_GADA10		+
F_GAMP2,5	+	
F_GAMP5	+	
F_GAMP10		+
P2_G	+	
P_GAMA1	+	
P_GAMA2,5	+	
P_GAMA5	+	
P_GAMA10	+	
P_GADA1	+	
P_GADA2,5	+	
P_GADA5	+	
P_GADA10		+
P_GAMP2,5	+	
P_GAMP5	+	
P_GAMP10		+

+ : Resultado positivo

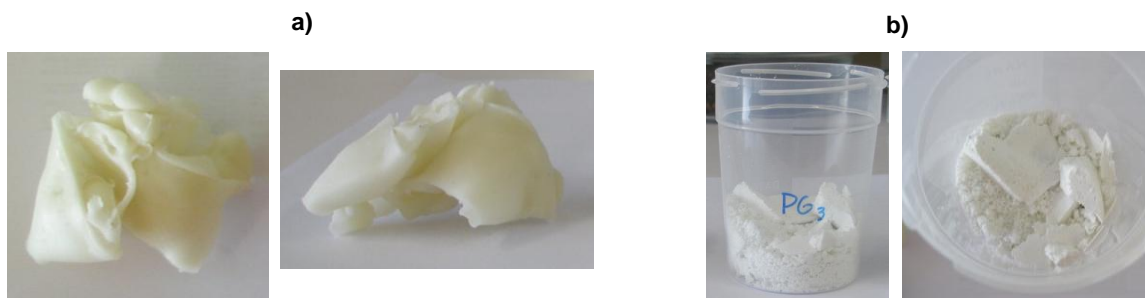


Figura 20 - Imagens das amostras de a) amido plastificado (P1_G) e de b) amido não plastificado (P_GPG3) após terem sido processadas na misturadora.

Na realidade, a monopalmitina quando adicionada ao gel obtido após a gelatinização, na etapa de plastificação no método *solvent casting*, formou aglomerados que se assemelhavam a grãos brancos o que pode ser justificado pela temperatura a que se dá a plastificação, 60 - 70 °C, ser inferior à temperatura de fusão da monopalmitina (75 °C) e/ou à associação das moléculas de α -monopalmitina em aglomerados com a sua precipitação, originada pela sua incompatibilidade com os outros constituintes das soluções.

As imagens obtidas pela SEM, no capítulo 3.2.1, evidenciam a formação de aglomerados e heterogeneidade das amostras que contém α -monopalmitina.

Nas amostras de amido plastificado, da primeira parte, obtidas por *solvent casting* deste trabalho foi visível uma transparência semelhante em todos eles (Apêndice 1). Já as amostras de TPS obtidas por *melting mixing* apresentaram uma coloração ligeiramente amarelada (Apêndice 1). Tal é devido às diferentes metodologias utilizadas no processamento do amido para a sua obtenção.

As amostras de amido plastificado obtidas pela metodologia *melting mixing*, relativas à segunda parte deste trabalho (misturas de glicerol com acilgliceróis), apresentavam também uma certa transparência. Verificou-se que esta diminuía com o aumento da proporção do acilglicerol e redução equivalente de glicerol, contudo este efeito foi mais visível nas amostras de TPS preparadas por *melting mixing* do que nas amostras de TPS obtidas por *solvent casting*. As imagens destas amostras podem ser visualizadas no Apêndice 1.

3.2. Caracterização das amostras de amido plastificadas com derivados de glicerol

Este subcapítulo pretende, a partir dos resultados obtidos nas diferentes técnicas de caracterização, avaliar o efeito dos derivados do glicerol na plastificação do amido e, consequentemente, nas propriedades dos materiais finais. As amostras que continham o triglicerol e

tetraglicerol não foram caracterizadas uma vez que estes componentes não plastificaram o amido de milho nativo.

Primeiramente, na continuação do capítulo anterior, é abordado o efeito da α -monopalmitina na plastificação do amido através de imagens da microscopia eletrónica de varrimento (SEM). De seguida é averiguada a contribuição dos plastificantes diglicerol e mistura binária equivalente de glicerol e diglicerol na estabilidade térmica das amostras de amido plastificado face à amostra referência. Posteriormente, por análise de difração de raios-X (XDR), é identificada a existência de amorfismo ou ocorrência de retrogradação nas amostras de amido plastificadas. Depois é ainda estudada a influência da existência ou não das estruturas cristalinas e dos derivados do glicerol nas propriedades mecânicas das amostras, na sua generalidade, através de ensaios de tração. Por fim é avaliada a influência das misturas de glicerol com os seus derivados nas propriedades de superfície (designadamente, no carácter higroscópico) das amostras de amido plastificado através da medição de ângulos de contacto com a água e de testes de absorção de água.

3.2.1. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Esta técnica foi utilizada essencialmente, para mostrar o efeito da adição da α -monopalmitina nos materiais baseados em amido pois foi o aditivo que originou materiais menos homogêneos. Para tal, através da análise de SEM foram obtidas imagens das amostras de amido plastificado contendo α -monopalmitina, designadamente, F_GAMP2,5, P_GAMP2,5, P_GAMP5 e P_GAMP10.

Tendo em conta o que foi mencionado anteriormente no subcapítulo 3.1, de acordo com as imagens apresentadas na Figura 21 e por comparação de imagens obtidas num estudo anterior, observa-se que a percentagem de 2,5 de α -monopalmitina presente na amostra F_GAMP2,5 permitiu a plastificação do amido [14]. As imagens na Figura 21 demonstram uma superfície relativamente homogênea apesar da irregularidade nela observada. Esta pequena irregularidade verificada na amostra F_GAMP2,5 pode dever-se à presença de α -monopalmitina.

Contudo, por observação das imagens na Tabela VII pode afirmar-se que a heterogeneidade ou irregularidade da superfície aumenta acentuadamente com o aumento da percentagem de α -monopalmitina. Esta incompatibilidade é particularmente visível para a amostra P_GAMP10 onde, pelas imagens, se identificam a presença de aglomerados de grânulos de amido de milho parcialmente desnaturados nas superfícies de fractura, originando a heterogeneidade e formação de amostras polvorentas. Confirmou-se, assim, que a percentagem de glicerol adicionada à amostra P_GAMP10 não permitiu a ocorrência de plastificação do amido.

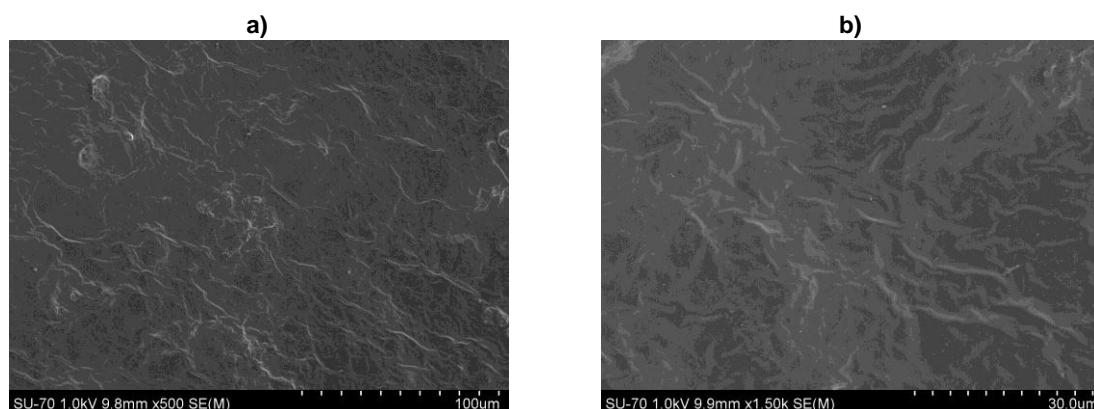
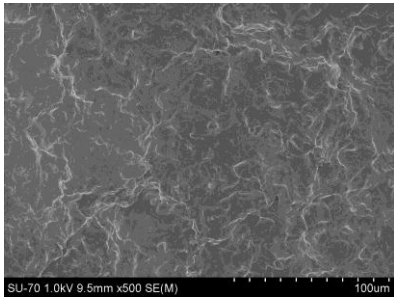
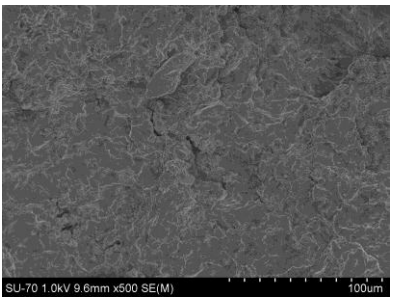
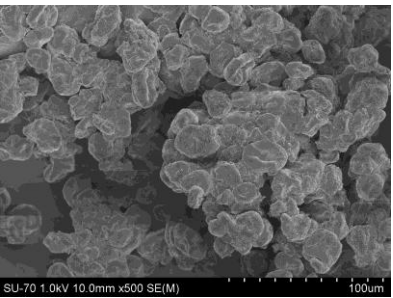
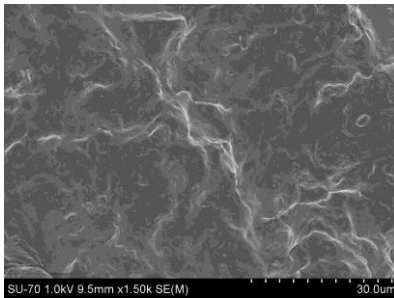
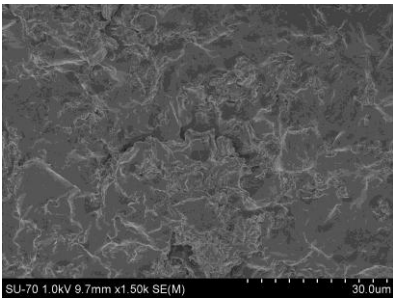
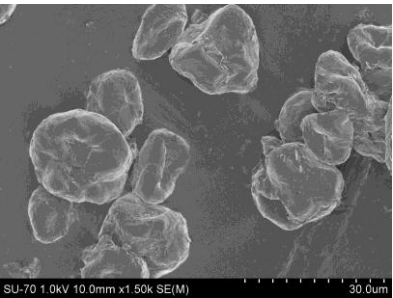
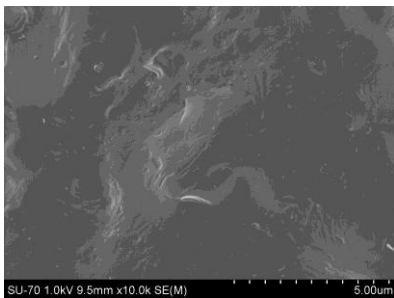
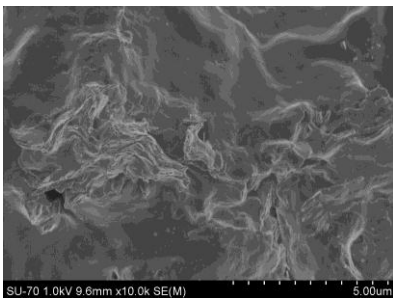
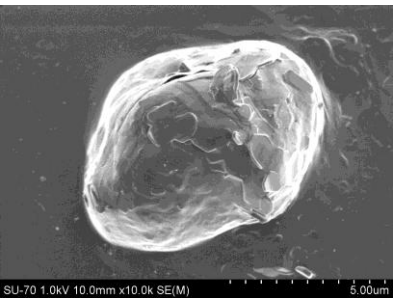


Figura 21 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da amostra F_GAMP2,5 com as seguintes ampliações: a) x500 e b) x1500.

Tabela VII - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) dos materiais resultantes do processamento na misturadora das pré-misturas P_GAMP2,5, P_GAMP5 e P_GAMP10, com as respectivas ampliações (x500, x1500 e x10000)

P_GAMP2,5	P_GAMP5	P_GAMP10
		
x 500	x 500	x 500
		
x 1500	x 1500	x 1500
		
x 10 000	x 10 000	x 10 000

Observa-se assim que o aumento da percentagem de α -monopalmitina em detrimento da diminuição do glicerol na mesma proporção nas amostras baseadas em amido faz a aumentar a sua heterogeneidade (pode ter influência nas propriedades das amostras) ou, no caso limite, não plastifica o amido.

3.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permitiu, através da variação da massa das amostras quando sujeitas a um programa de temperaturas, adquirir informação sobre a sua estabilidade térmica para assim determinar a temperatura máxima para a sua utilização.

Na Figura 22 são apresentados os termogramas obtidos por esta análise do amido nativo e das suas amostras de TPS F1_G, F_PG2, F_GPG2, P1_G e P_GPG2. A TGA das amostras de TPS com os acilgliceróis não foi possível efetuar devido a um problema no equipamento.

Nesta figura (Figura 22) verifica-se que o amido de milho nativo apresenta um termograma típico de um polissacarídeo com um único passo degradação com uma $T_{d,máx}$ a cerca de 318 °C. Os termogramas obtidos para as amostras de amido plastificado foram semelhantes ao do amido todavia apresentam diferenças como o deslocamento da $T_{d,máx}$ do amido para valores superiores, sendo que os materiais são tanto mais estáveis termicamente quanto maior a massa molecular dos plastificantes utilizados, e apresentam picos derivados da evaporação do plastificante cujas temperaturas correspondentes ($T_{d,máx}$ plastificante) são também tanto mais elevadas quanto maior a massa molecular do(s) plastificante(s) utilizados nestas.

Assim, a primeira variação observada nos termogramas corresponde à desidratação e termina a cerca de 100 °C dando origem ao primeiro pico observado, a segunda que muitas vezes aparece sobreposta à terceira variação de massa é relativa à degradação do(s) plastificante(s) e amido, respetivamente, dando origem aos segundo e ao terceiro picos. Desta forma, a perda de massa a cerca de 100 °C corresponde à volatilidade da água.

Na Tabela VIII são apresentados os parâmetros termogravimétricos das amostras estudadas. Nesta é possível observar-se que a perda de massa do amido nativo a 100 °C é superior à perda observada nas amostras de amido plastificado. Tal poderá ser explicado pelo facto de o amido nativo conter mais água do que o amido processado, uma vez que ocorre não só perda de água durante o seu processamento como também pelo facto de na sua matriz estarem presentes plastificantes mais hidrofóbicos.

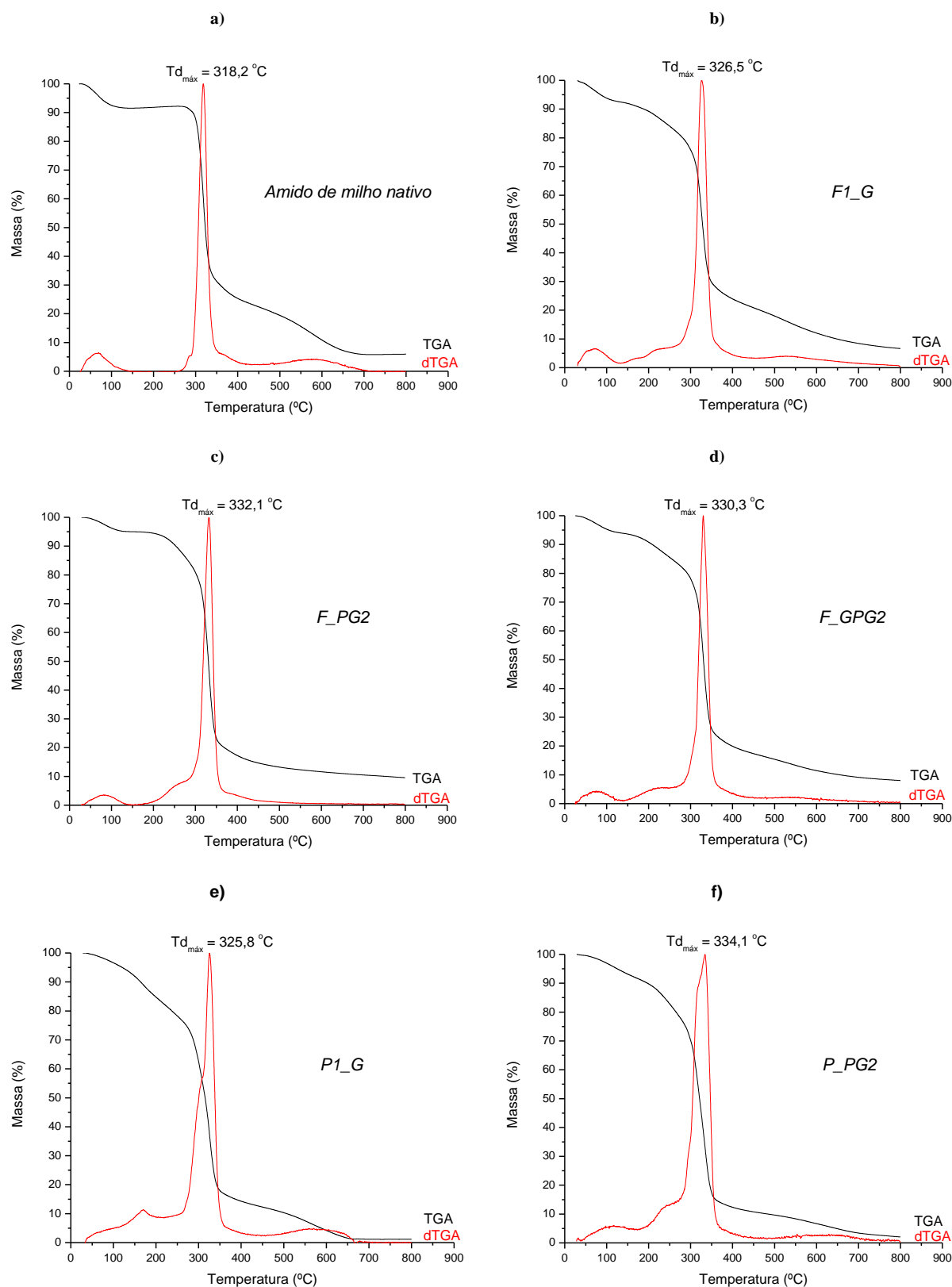


Figura 22 - Termogramas das amostras do amido de milho nativo (a), e das amostras de amido plastificadas, F1_G (b), F_PG2 (c), F_GPG2 (d) P1_G (e) e P_GPG2 (f).

Tabela VIII - Parâmetros termogravimétricos das amostras de amido plastificado da primeira parte do trabalho.

Amostras	Perda de massa a 100 °C (%)	T _{d,máx} plastificante (°C)	Perda de massa de plastificante (%)	T _{d,máx} amido (°C)	Perda de massa de amido (%)
Amido de milho nativo	7,468	-	-	318,6	64,58
F1_G	6,193	179,7	15,75	326,5	49,39
F_PG2	3,720	274,5	15,76	332,1	69,73
F_GPG2	4,693	232,2	10,02	330,3	76,14
P1_G	3,390	170,2	23,45	325,8	75,41
P_PG2	3,070	263,6	23,11	334,1	74,82
Amostra de TPS referência					

3.2.2. Análise por difração de raios-X (XDR)

A difração de raios-X permitiu estudar a existência de estruturas cristalinas nas amostras. Esta é um parâmetro que está bastante relacionado com o desempenho mecânico dos materiais.

Os difractogramas das amostras de milho nativo (a azul), das amostras de TPS de referência (a vermelho) e das amostras de TPS com os vários derivados do glicerol (a preto) são apresentados nas figuras Figura 23, Figura 24 e Figura 26.

O amido de milho nativo utilizado apresenta uma estrutura cristalina do tipo A típica dos cereais, com os picos de difração característicos a valores de 2θ : 15,0°, 17,2°, 17,9° e 23,0° [14, 43, 44, 50]. Contudo foi também observado a presença da estrutura cristalina do tipo V, característica de complexos cristalinos de amilose (complexos de amilose - ácidos gordos ou amilose – monoglicéridos), pela deteção do pico localizado a $2\theta = 19,9^\circ$ [43, 44, 50].

Por outro lado, na Figura 23, todas as amostras de TPS (incluindo a do TPS referência) são maioritariamente amorfas, pois apresentam centrada no valor $2\theta = 19,9^\circ$ a banda típica dos materiais amorfos. Este amorfismo, como já referido na introdução, deve-se ao facto do TPS resultar de um processo que envolve a destruição da estrutura granular do amido nativo que lhe deu origem.

De seguida analisam-se os difractogramas presentes na Figura 24. Verifica-se que tanto a amostra de referência, F2_G, como as restantes amostras de amido plastificado são essencialmente amorfas, excetuando-se a amostra F_GAMP2,5. A amostra F_GAMP2,5 apresenta picos de difração para os valores $2\theta = 13,0^\circ$ e $19,9^\circ$. Pode existir ainda influência de um pico muito pouco intenso para $2\theta = 7,9^\circ$ que advém da presença de α -monopalmitina no filme, visto ser o pico mais acentuado no seu difratograma (Figura 25), ou pode, também, indicar a presença da estrutura

cristalina tipo V. O pico para o valor de $2\theta = 13,0^\circ$ é também característico do tipo V de cristalinidade [43, 44, 50]. Estes resultados podem vir afetados pela possível rugosidade superficial das amostras, potenciando o espalhamento difuso dos feixes de raios-X e acentuando o amorfismo nestas com a diminuição da definição dos picos de difração.

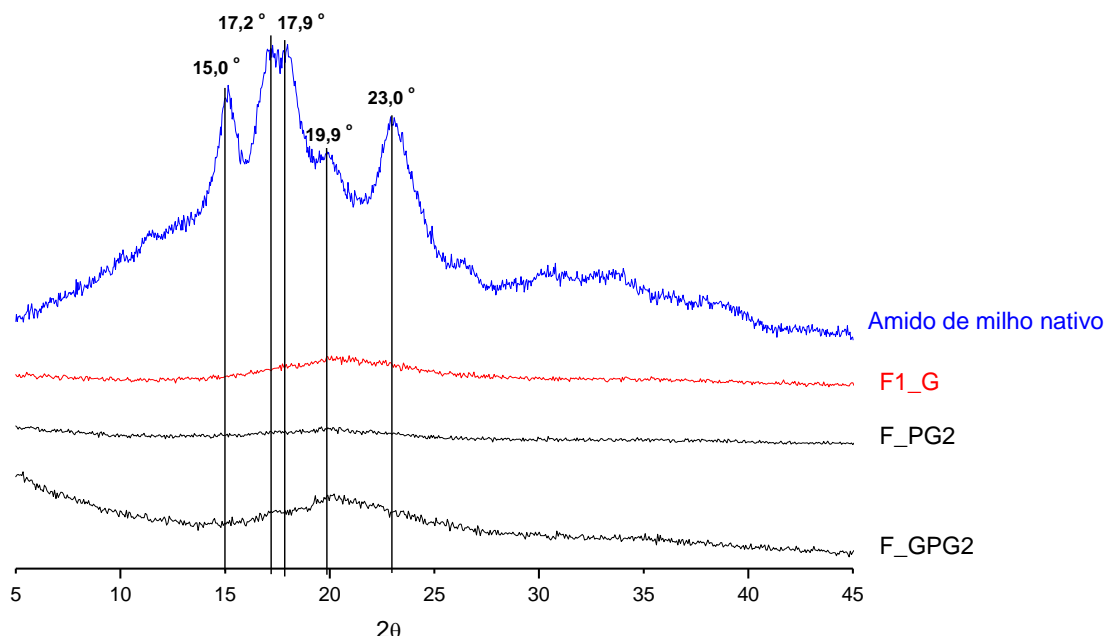


Figura 23 - Difrátogramas de raios-X do amido nativo e das amostras de TPS obtidas por *solvent casting* da primeira parte do trabalho.

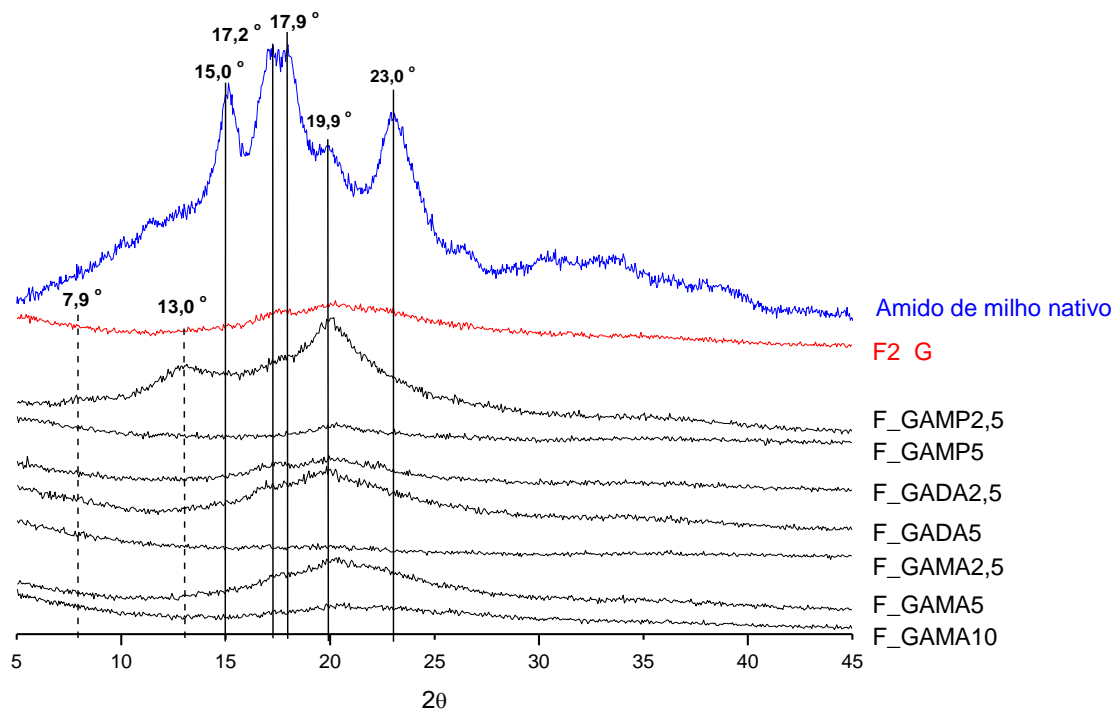


Figura 24 - Difrátogramas de raios-X do amido nativo e das amostras de TPS obtidas por *solvent casting* da segunda parte do trabalho.

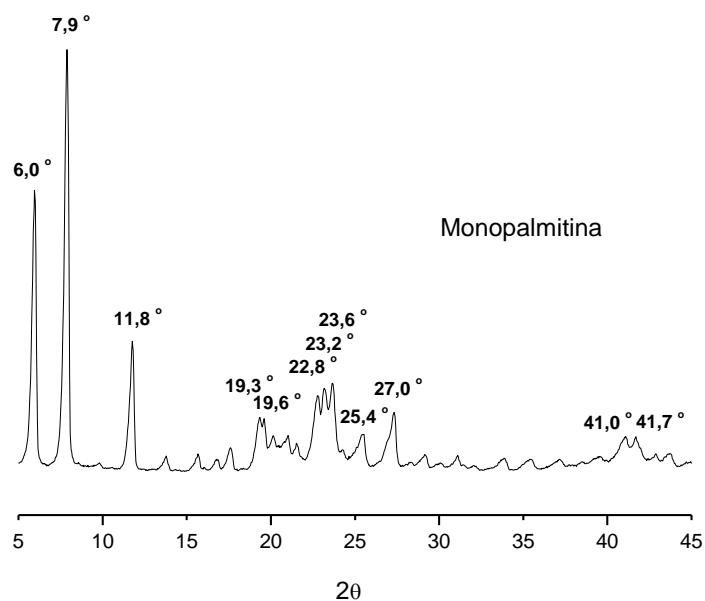


Figura 25 - Difratoograma de raios-X da monopalmitina utilizada nas amostras de TPS.

Posteriormente analisaram-se os resultados apresentados na Figura 26. Em geral, por observação desta figura, ocorreu recristalização em todas as amostras de TPS com acilgliceróis preparadas por *melting mixing*, evidenciando assim a possível retrogradação com formação de estruturas cristalinas identificadas pelo polimorfismo tipo V. Nestas amostras, mediante o plastificante acilglicerol adicionado, os picos de cristalinidade mais pronunciados têm uma amplitude aproximada. Demonstrando, deste modo, as amostras que contêm diacetina os picos de difração com maior amplitude.

Nesta figura (Figura 26) a amostra P2_G, apresenta um amorfismo praticamente completo. Pode afirmar-se que, por consequência, a gelatinização do amido foi completa. As amostras de amido plastificado com α -monopalmitina demonstram difractogramas com comportamento semelhante, com picos de difração para os valores $2\theta = 13,0^\circ$ e $21,0^\circ$ e com ainda possível influência do pico $2\theta = 19,9^\circ$. Todavia só o difratograma da amostra P_GAMP5 apresenta, embora que pouco acentuadamente, um pico a $2\theta = 7,9^\circ$ o que se explica pela maior quantidade de α -monopalmitina presente. Todos os outros picos identificam a presença da estrutura cristalina tipo V o que evidencia a possível formação de complexos cristalinos de amilose - α -monopalmitina, ou seja, a possível recristalização da amilose [43, 44, 50]. Na realidade, os monoglicéridos de ácidos gordos saturados com cadeias cujo tamanho está compreendido entre C_{12} a C_{18} podem formar complexos com amilose, em solução aquosa a 60°C , em que as cadeias hidrofóbicas associadas de dois monoglicéridos são envolvidas por uma hélice das cadeias de amilose e os grupos polares ficam no seu exterior, devido a repulsões estéricas e/ou electroestáticas, (o modelo proposto para

estes complexos é ilustrado na Figura 27) [49]. A formação destes complexos é favorecida em detrimento da formação de redes de agregados de amilose [49]. A estrutura cristalina atribuída a estes complexos é a tipo V [43, 49]. Contudo pode também existir casos em que o amorfismo é identificado [49]. Nesta figura observa-se ainda que as amostras amido plastificado com diacetina revelam difratogramas relativamente semelhantes com picos mais pronunciados nos valores $2\theta = 13,0^\circ$ e $19,9^\circ$. Para as amostras de amido plastificado com monoacetina obteve-se que apenas a amostra P_GAMA2,5 possui uma estrutura essencialmente amorfa quando comparada com as restantes. Os difratogramas das amostras restantes apresentam picos de difração nos valores de $2\theta = 13,0^\circ$ e $19,9^\circ$, observando-se ainda uma possível influência do pico a $2\theta = 21,0^\circ$ na amostra P_GAMA5.

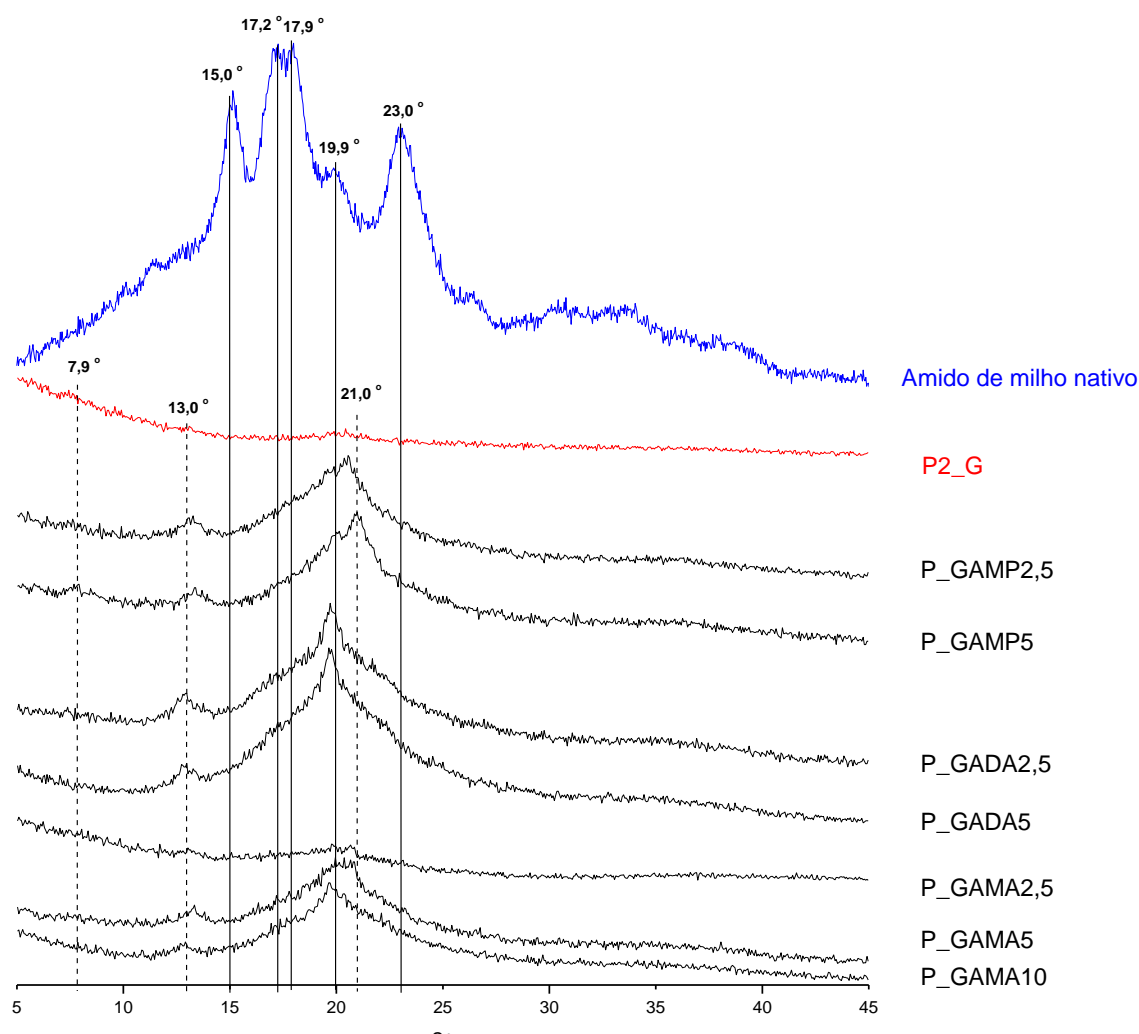


Figura 26 - Difratogramas de raios-X do amido nativo e das amostras de TPS obtidas por *melting mixing* da segunda parte do trabalho.

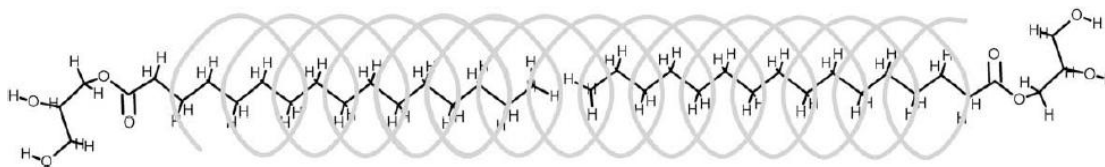


Figura 27 - Representação esquemática de um complexo de amilose com duas moléculas de monopalmitina. A cadeia alifática (cauda) do lípido (por exemplo, monoglicéridos ou ácido gordo) fica no interior do tubo helicoidal da amilose, inserindo-se pelo fim de cada cadeia da amilose [49].

3.2.3. Propriedades mecânicas – ensaios de tração

Os ensaios de tração permitem caracterizar e avaliar o desempenho mecânico dos materiais, o que possibilita conhecer e controlar as suas propriedades consoante a aplicação desejada.

Os materiais poliméricos têm propriedades mecânicas diferentes que estão associadas a diferentes fatores tais como estrutura ou constituição química, o modo de processamento, a temperaturas a que são expostos, as condições do meio, etc. Neste caso pretendeu-se estudar os efeitos dos diferentes plastificantes nas propriedades mecânicas do amido termoplástico.

Nas figuras que se seguem, neste subcapítulo, encontram-se as representações gráficas dos resultados dos vários parâmetros obtidos nestes ensaios para as amostras de TPS estudadas, são ainda representadas nestas figuras, a laranja, os resultados das amostras referência. No Apêndice 2 são apresentadas as tabelas com o registo destes resultados.

Na Figura 28, pelos resultados obtidos para as amostras de TPS obtidas por *solvent casting* verifica-se que o diglicerol face que o glicerol foi um plastificante que não proporcionou diferenças significativas na deformação máxima (pois os valores são próximos ou na mesma ordem de grandeza) o que não corresponde ao esperado visto que os materiais de amido plastificado com diglicerol obtidos, pelas duas metodologias, eram mais rígidos dos que os obtidos com glicerol. Neste mesmo parâmetro, seria de se esperar que a amostra da mistura binária equivalente de glicerol com diglicerol apresenta-se valores intermédios aos valores obtidos para as amostras obtidas por utilização única de um dos plastificantes, o que também não se verifica. Assim pode afirmar-se que estes resultados não são reprodutíveis e podem ter sido causados pela elevada sensibilidade à água das amostras causada pela sua natureza higroscópica, diminuindo desta forma as propriedades mecânicas (diminuição dos parâmetros) do material e aumentando a sua fragilidade, o que se intensificou para a amostra referência pela presença de glicerol. O resultado esperado seria observar-se uma tendência em todos os parâmetros, sendo que o material preparado com proporção de 30 % de glicerol (dada a sua menor massa e volume moleculares) apresentaria

maior deformação máxima, menores tensão máxima e módulo de Young que o preparado com diglicerol na mesma proporção.

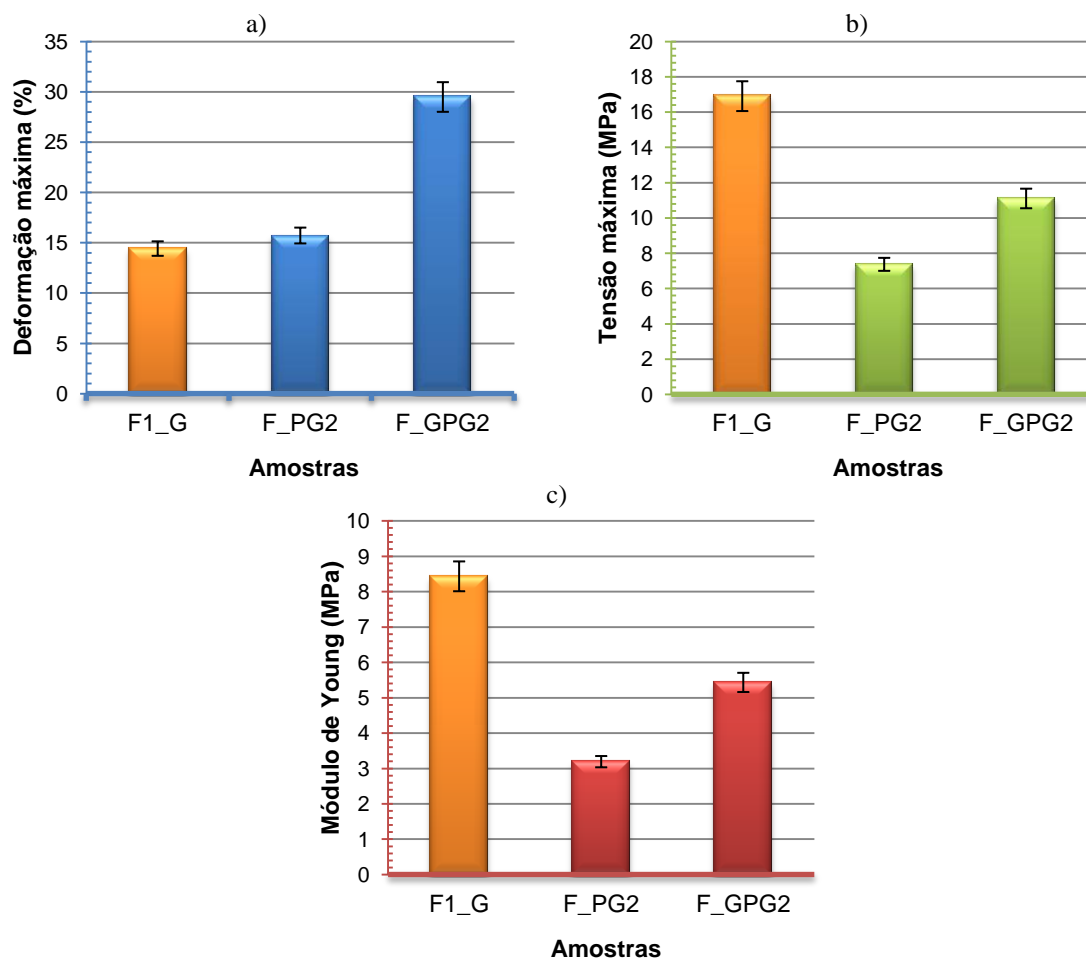


Figura 28 - Representação gráfica dos valores da deformação máxima (a), da tensão máxima (b) e do módulo de Young (c) determinados nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas *por solvent casting*, da primeira parte do trabalho, referência – F1_G.

Na Figura 29 observa-se que os materiais de TPS preparados por *melting mixing* também foram afetados pela sua elevada sensibilidade à água, registrando a amostra P1_G a deformação máxima mais baixa. Apesar disso os módulos de Young determinados encontram-se de acordo com a tendência esperada.

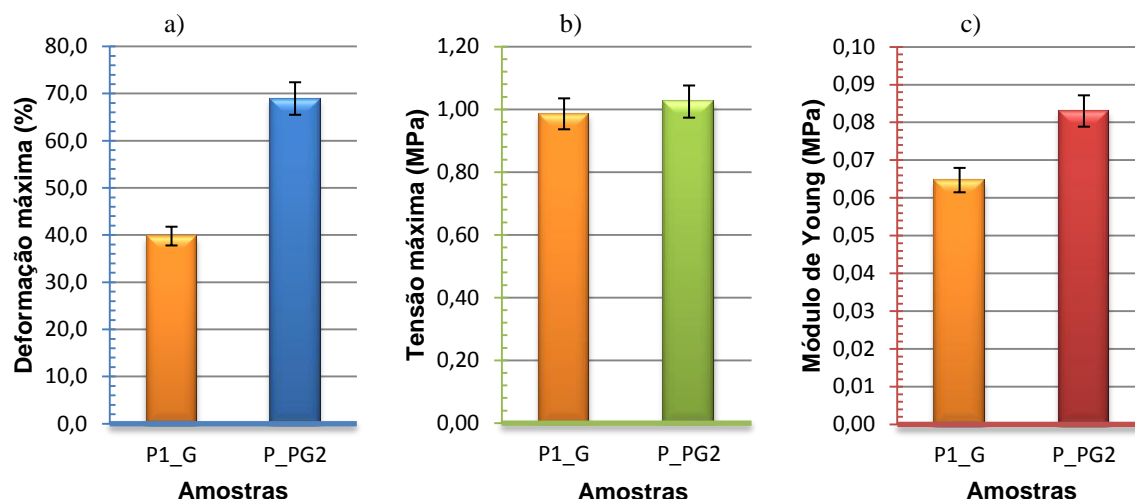


Figura 29 - Representação gráfica dos parâmetros deformação máxima (a), da tensão máxima (b) e do módulo de Young (c) nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: T = 23 °C e H = 40 %) das amostras preparadas por *melting mixing*, da primeira parte do trabalho, referência – P1_G.

Através da observação das restantes figuras verifica-se que mantendo a mesma proporção de plastificantes nas amostras de TPS, 30 %, a adição de pequenas percentagens de acilgliceróis afeta todos os parâmetros dos ensaios de tração. De maneira geral, o aumento da percentagem destes compostos nas amostras de TPS gera um aumento na tensão máxima e no módulo de Young, e uma diminuição da deformação máxima (embora não constante). Tal pode ser devido à presença de plastificantes menos compatíveis com as cadeias de amido e com maior massa molecular que o glicerol (menor facilidade de estabelecimento de ligações por pontes de hidrogénio com as cadeias de amido), à menor quantidade de glicerol utilizada e ao facto de, segundo a análise XDR, existirem estruturas cristalinas (por exemplo, complexos de amilose) que influenciam o comportamento mecânico (aumentam a tensão máxima e o módulo de Young). Estes resultados vão de encontro ao esperado [25]. Como mencionado anteriormente seria de esperar, face à amostra referência, que as amostras de TPS com monopalmitina registassem uma diminuição destes parâmetros mecânicos, o que não se verificou provavelmente devido à presença em menor proporção de glicerol e à possível existência de estruturas cristalinas nestas [66].

Nas figuras Figura 30, Figura 31 e Figura 32 são apresentados os resultados para os parâmetros dos ensaios mecânicos das amostras de TPS obtidas por *solvent casting* com acilgliceróis. Nestas observou-se que nas amostras com α -monopalmitina o aumento da proporção deste plastificante em detrimento da diminuição equivalente da do glicerol fez diminuir a deformação máxima, aumentar o módulo de Young e a tensão máxima face à amostra referência. Estes resultados, face aos obtidos para a referência, foram os mais acentuados. É ainda de referir que 2,5 % em massa seca deste plastificante aumentou a tensão máxima, ligeiramente a deformação máxima, e o módulo de Young para o dobro face à referência. Nesta amostra, F_GAMP2,5, a

eventual presença de estruturas cristalinas, conforme observado na análise de XRD, pode também ter influenciado este aumento. Contudo a redução verificada, para a amostra Fcv _GAMP5, da deformação máxima revela não só o aumento da rigidez do material mas também da sua quebra precoce para tensões mais elevadas face à amostra referência. Observou-se também que para um aumento da % de diacetina nas amostras de TPS ocorreu um aumento de todos os parâmetros. Para a amostra F_GADA2,5 verifica-se que os parâmetros são relativamente inferiores aos da referência. A diacetina é um dos plastificantes com menor facilidade em formar ligações por pontes de hidrogénio o que pode ter contribuído para a diminuição dos parâmetros na amostra F_GADA2,5. Contudo seria de esperar que este efeito se acentuasse na amostra com 5 % de diacetina, o que não se verificou. Nas amostras com monoacetina todos os parâmetros são superiores aos da referência exceto a deformação máxima para a utilização de percentagens superiores de monoacetina, 5 % e 10 %.

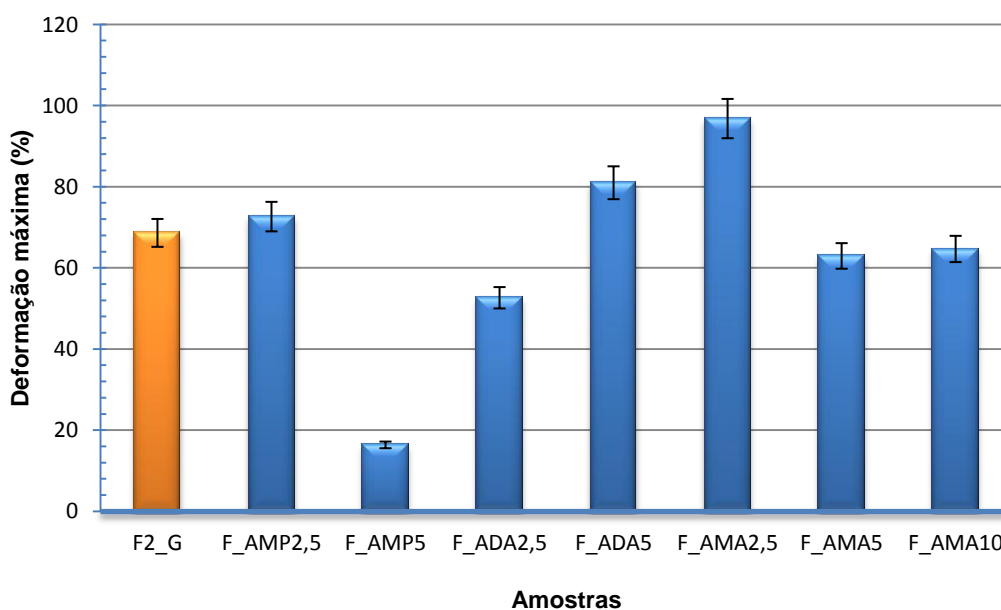


Figura 30 - Representação gráfica das deformações máximas determinadas nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por *solvent casting*, da segunda parte do trabalho, referência – F2_G.

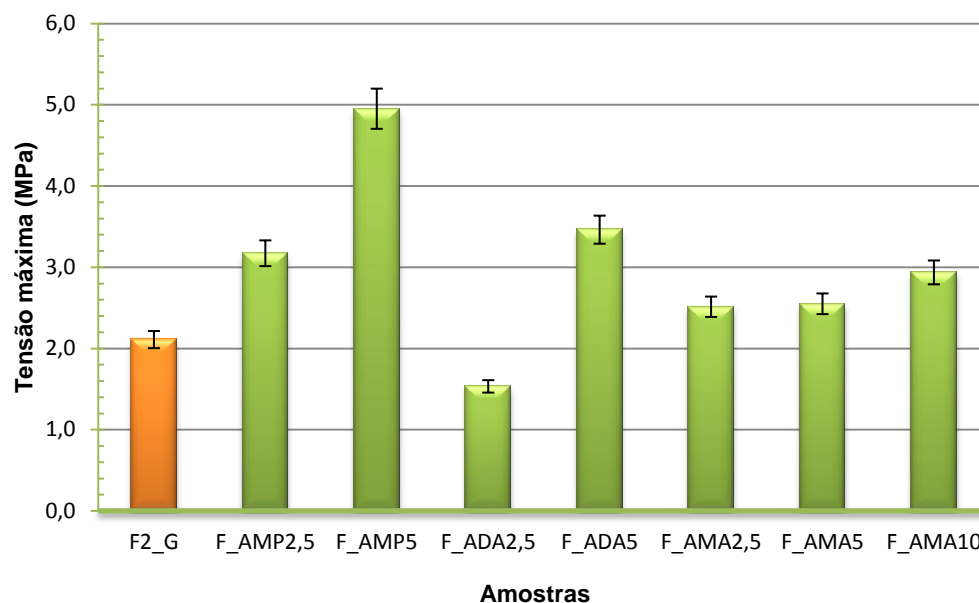


Figura 31 - Representação gráfica das tensões máximas determinadas nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por *solvent casting*, da segunda parte do trabalho, referência – F2_G.

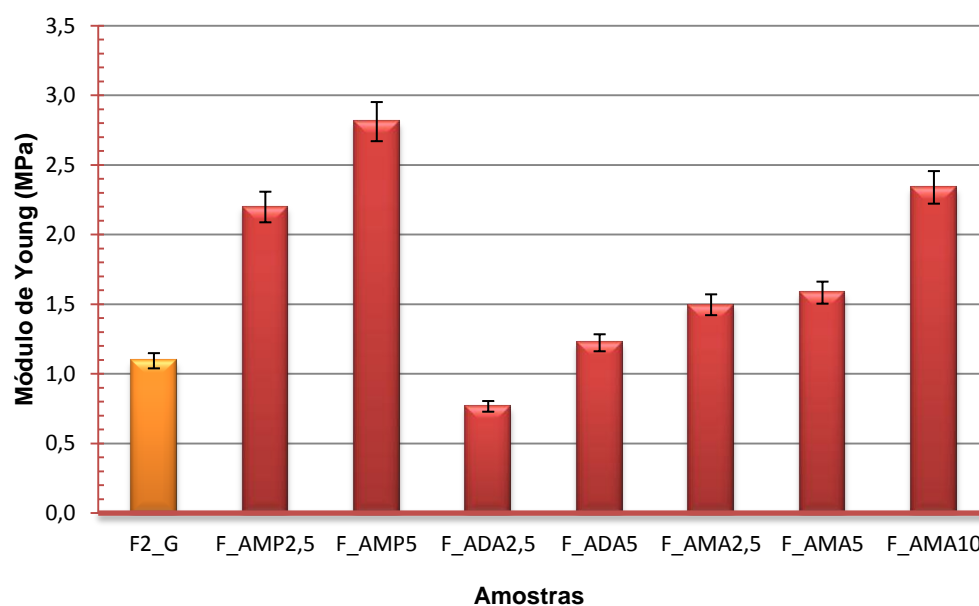


Figura 32 - Representação gráfica dos módulos de Young determinados nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por *solvent casting*, da segunda parte do trabalho, referência – F2_G.

Nas figuras Figura 33, Figura 34 e Figura 35 apresentam-se os resultados obtidos para os parâmetros dos ensaios de tração das amostras de TPS preparadas por *melting mixing*. Devido a um

problema de calibração do aparelho não foi possível a determinação da deformação e tensão máximas da amostra referência, P2_G, contudo verificou-se que estas eram superiores a 99,4 % e 1,20 MPa, respetivamente. As amostras que contêm α -monopalmitina revelaram-se novamente as mais rígidas e menos flexíveis face à referência, resultado esperado também pelo facto dos difratogramas de raios-X destas amostras identificarem a presença de estruturas cristalinas. A quebra precoce pode ainda ter sido provocada pela matriz deste material ser muito irregular e heterogénea conforme constatado pelas imagens do SEM. As amostras de TPS com diacetina comparadas com a referência apresentaram deformações máximas, tensões máximas e módulos de Young inferiores (são menos rígidas e flexíveis). Nas amostras que contêm monoacetina observa-se que o parâmetro mais afetado foi a tensão máxima, sendo todos os valores determinados inferiores ao valor da referência. Os módulos de Young foram também todos inferiores à referência o que significa que a presença de monoacetina fez diminuir a rigidez das amostras de TPS. Quando à deformação máxima, estas amostras foram as que mais se aproximam do possível valor da deformação máxima da amostra referência, exceto para o caso da amostra P_GAMA10. Para esta amostra os parâmetros deformação e tensão máxima sofreram uma diminuição ligeiramente acentuada que pode ser associada à aproximação do limite de não plastificação. A amostra P_GAMA2,5 possui os parâmetros módulo de Young e tensão máxima mais baixos embora a sua deformação máxima seja uma das mais elevadas e próximas do valor da referência, tal pode ser devido a esta amostra, pela análise XDR, apresentar uma estrutura essencialmente amorfa.

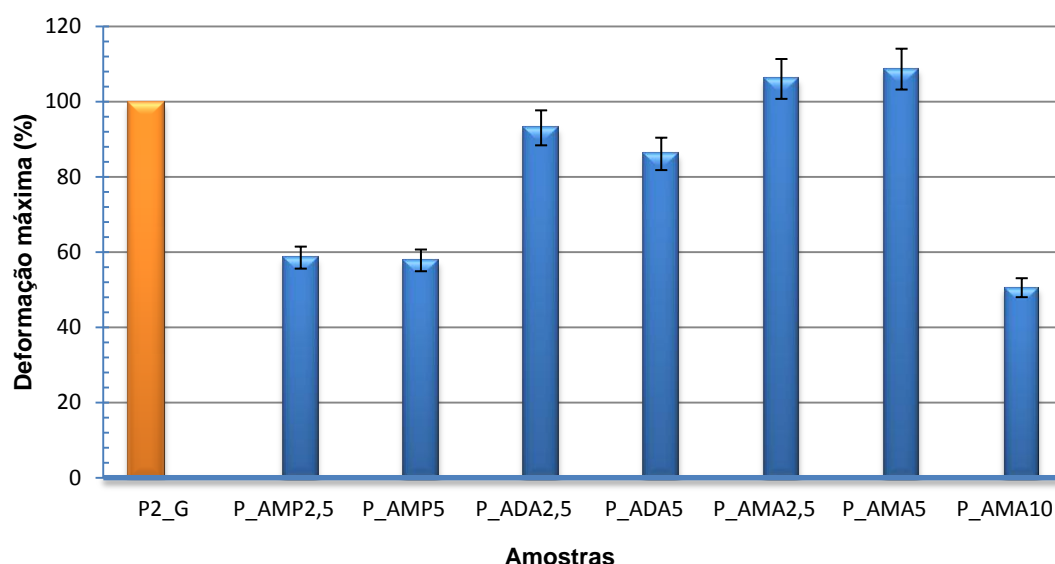


Figura 33 - Representação gráfica das deformações máximas determinadas nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por *melting mixing*, da segunda parte do trabalho, referência – P2_G.

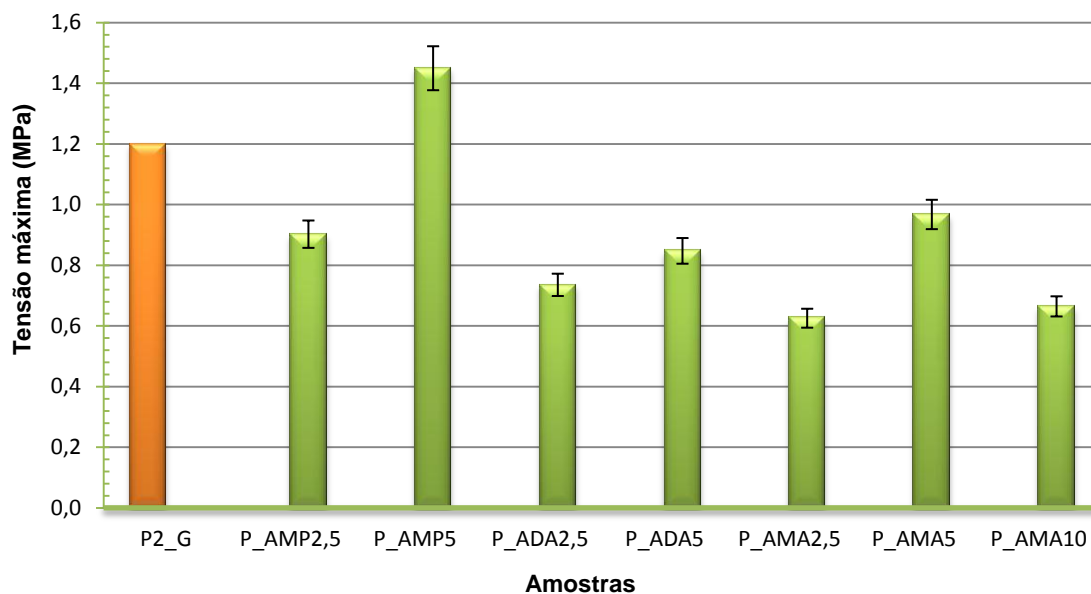


Figura 34 - Representação gráfica das tensões máximas determinadas nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por *melting mixing*, da segunda parte do trabalho, referência – P2_G.

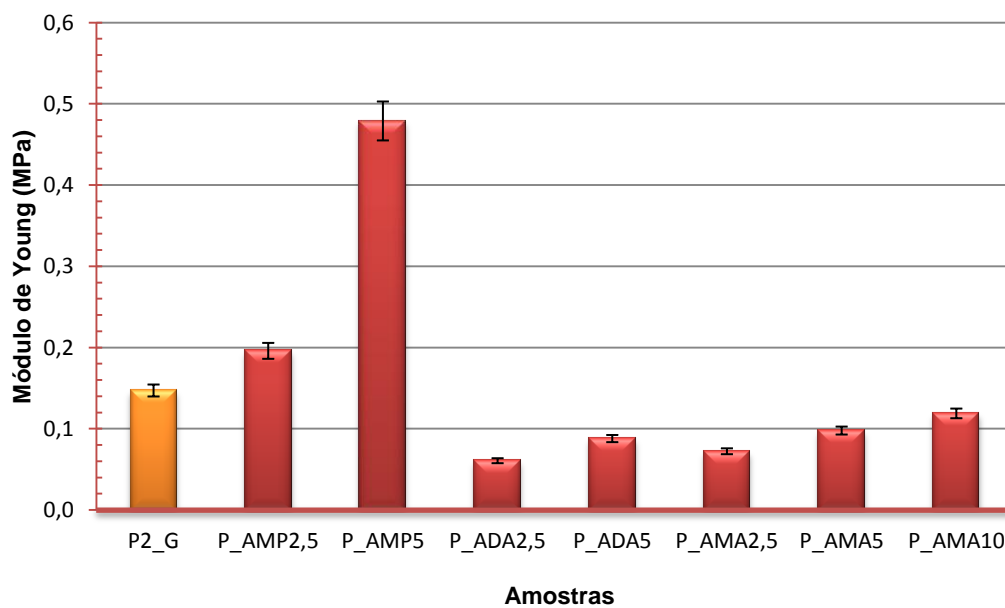


Figura 35 - Representação gráfica dos módulos de Young determinados nos ensaios de tração (realizados nas condições atmosféricas: $T = 24,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 40\%$) das amostras preparadas por *melting mixing*, da segunda parte do trabalho, referência – P2_G.

3.2.4. Medição dos ângulos de contacto com a água

As amostras de TPS referência e com diglicerol, monoacetina, diacetina e α -monopalmitina foram também caracterizadas por medição dos seus ângulos de contacto com água.

Assim, pretende-se com a determinação dos ângulos de contacto das amostras de TPS preparadas por *solvent casting* estudar o efeito dos diferentes plastificantes na sua natureza hidrofílica. Pois quanto mais hidrofílica a amostra de TPS menor o ângulo de contacto com a água. A natureza hidrofílica do TPS é devida à sua composição, isto é, às cadeias de amido, ao glicerol, e à água.

Pela Figura 36 verifica-se que o valor de ângulo de contacto determinado para a amostra de TPS F2_G foi concordante com o referenciado noutro trabalho [14]. Nesta figura observa-se ainda que os ângulos de contacto determinados para as amostras de TPS com diglicerol e com acilgliceróis são semelhantes ao obtido para a amostra referência, F2_G, exceto a amostra F_GAMP2,5. Pretendia-se que os acilgliceróis, componentes menos higroscópicos que o glicerol, diminuíssem o carácter hidrofílico das amostras de TPS aumentando, desta forma, significativamente o ângulo de contacto com a água, o que não se verificou.

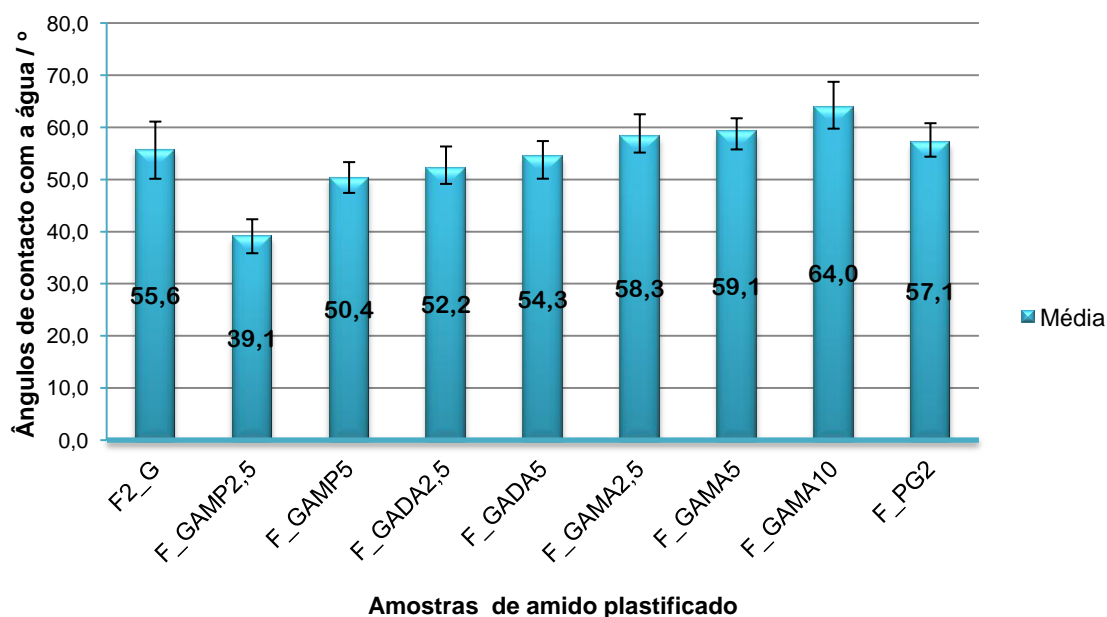


Figura 36 - Representação gráfica dos ângulos de contacto estabelecidos entre a água e a superfície das amostras de TPS obtidas por *solvent casting*. Para a amostra referência (F2_G) foram efetuadas 10 medições e para os restantes 6 medições.

Como verificado os ângulos de contacto estabelecidos entre a água e a amostra F_GMP2,5 demonstram a ocorrência de uma maior molhabilidade da sua superfície contrariamente ao

desejado. Segundo o modelo proposto na bibliografia a amilose forma complexos cristalinos com as moléculas de α -monopalmitina em que os grupos polares deste acilglicerol ficam no exterior destes complexos, podendo possivelmente estes grupos polares na superfície do filme orientarem-se para o exterior aumentando assim as forças de adesão com a água. Assim, esperar-se-ia que para uma maior proporção deste plastificante o ângulo de contacto diminuísse o que não se verifica. A presença da cadeia alifática neste derivado não influenciou os resultados como pretendido. Outro motivo que pode ter originado estes resultados foi a possível presença de rugosidade nas superfícies das amostras com α -monopalmitina.

3.2.5. Análise do teste de absorção de água

Este teste permitiu estudar as propriedades de superfície quanto à capacidade das amostras de amido plastificado em absorver água. Este consistiu em determinar a taxa de absorção de água submetendo as amostras, com massa e formato aproximados, a uma atmosfera com uma humidade específica. Este teste não é só importante por permitir averiguar a quantidade de água absorvida pelas amostras mas também por permitir obter informação sobre a velocidade ou a facilidade com que esta se difunde no interior das amostras higroscópicas.

Na Tabela IX são apresentados os valores das percentagens de absorção de água determinados neste teste. Como se pode observar nesta tabela o aumento de massa quando as amostras foram expostas a uma atmosfera com 50 % de humidade confirma o facto de serem higroscópicas.

Na superfície das amostras, quando submetidas a uma atmosfera com humidade relativa, os grupos polares da matriz da superfície orientam-se para atmosfera, neste caso, os grupos OH disponíveis podendo estabelecer, deste modo, ligações por pontes de hidrogénio com as moléculas de água presentes. As moléculas de água da atmosfera difundem-se assim na matriz das amostras de TPS e atuam como plastificante mais eficiente estabelecendo pontes de hidrogénio com as cadeias de amido e plastificantes aumentando a mobilidade destas cadeias e moléculas. A água assim absorvida faz aumentar a massa da amostra de TPS. Contudo quando a absorção de água passa a ser significativa a mobilidade das cadeias e das moléculas é tal que ocorre a desintegração do provete. Esta desintegração sucede após ter sido obtida uma % de água absorvida com valor constante e verifica-se pelo registo da diminuição da % de água absorvida. Na Tabela IX só foram apresentados os valores da % de água absorvida até serem atingidos os valores contantes.

Na Tabela IX, para todas as amostras, um aumento da percentagem de acilgliceróis utilizados, origina uma diminuição do máximo para a taxa de absorção de água. Contudo esta

diminuição, face à amostra referência P2_G, não é significativa e por isso não é satisfatória, mesmo tendo sido obtidos valores para os tempos de exposição superiores. Estes tempos de exposição superiores podem indicar que as amostras de TPS sofrem uma menor desintegração, provocada pela água, isto é, a velocidade de desintegração pode ter sido atenuada devido à existência destes plastificantes menos higroscópicos na sua matriz. Assim a amostra de TPS referência regista a maior velocidade de absorção de água o que confirma o facto de ser a amostra mais higroscópica. As amostras com α -monopalmitina foram as que maior tempo de exposição necessitaram para atingir o máximo da percentagem água absorvida. Foi também a amostra P_AMP5 que teve a menor velocidade de absorção inicial de água para o tempo de exposição 1,5 h.

Tabela IX - Valores da percentagem de absorção de água das amostras de TPS obtidas por melting mixing da segunda parte do trabalho sob atmosfera com 50 % de humidade relativa.

50 % DE HUMIDADE RELATIVA		Taxa de absorção de H ₂ O das amostras / %							
Amostras		P2_G	P_AMP 2,5	P_AMP 5	P_ADA 2,5	P_ADA 5	P_AMA 2,5	P_AMA 5	P_AMA 10
Tempo de exposição (h)	1,5	1,03	0,52	0,22	0,54	0,64	0,41	0,58	0,59
	3,0	2,13	1,06	0,80	1,19	1,28	0,80	1,30	1,34
	20,5	6,30	2,77	2,85	4,00	4,35	3,29	4,48	4,38
	25,5	7,55	3,25	3,44	4,68	4,99	3,86	5,17	5,18
	91,5	12,93	8,55	7,89	10,26	10,00	9,36	10,52	10,24
	120,5	13,20	9,70	9,29	11,40	10,69	10,55	11,38	11,02
	195,0	13,26	11,23	10,96	12,47	11,06	11,91	11,85	11,54
	261,0	-	11,75	11,52	12,71	11,20	12,22	11,93	11,68
	356,5	-	11,91	11,58	-	-	-	-	-
	457,0	-	12,09	11,67	-	-	-	-	-
	523,0	-	12,09	11,69	-	-	-	-	-

	Máximo registado para a taxa de absorção de água
	Amostra de TPS de referência
-	Valor não válido

Foi ainda realizado um teste para 90,1 % de humidade relativa a todas estas amostras de TPS, mas devido à sua higroscopicidade ocorreu uma rápida absorção de água o que levou a uma desintegração acentuada e a alterações na massa das amostras consideráveis. Os resultados não foram aceitáveis.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu preparar e estudar materiais biodegradáveis baseados em amido. Estes foram obtidos por processamento do amido com a finalidade de testar e avaliar a utilização de derivados do glicerol (plastificante convencional do amido), poligliceróis e acilgliceróis, como plastificantes do amido. Para o seu estudo foi efetuada a caracterização dos materiais finais obtidos.

Na primeira parte do trabalho, constatou-se que o triglicerol e o tetraglicerol (em 30 % de massa seca de amido) não plastificaram o amido em nenhuma das duas metodologias abordadas. Verificou-se, assim, que o diglicerol foi o único a proporcionar a plastificação do amido, tendo sido obtidos materiais amorfos), no entanto mais rígidos e menos flexíveis, mas mais estáveis termicamente do que os plastificados com glicerol. Estes resultados não foram inteiramente confirmados nos ensaios de tração a estes materiais possivelmente devido à sua elevada sensibilidade à água originada pelo seu carácter higroscópico, comprovada nos testes de medição do ângulo de contacto com a água.

Na segunda parte deste trabalho, a análise dos materiais de TPS preparados usando acilgliceróis para diminuir o carácter hidrofílico do TPS preparado com glicerol (referência) demonstrou que os materiais plastificados obtidos são menos homogêneos, são suscetíveis de retrogradação e o seu carácter hidrofílico foi semelhante. Verificou-se ainda que dependendo da metodologia e do acilglicerol utilizados o aumento da sua proporção gera um aumento da rigidez, podendo esta ser superior à da referência, e uma diminuição da flexibilidade dos materiais finais.

Em conclusão constatou-se que na generalidade os plastificantes utilizados que plastificaram o amido alteraram as propriedades dos materiais finais (TPS) e não contribuíram o suficiente para a diminuição satisfatória da sua natureza hidrofílica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. William D. Callister, J., *chapter 15 Characteristics, Applications, and Processing of Polymers*, in *Materials Science and Engineering, An Introduction*. 2007, John Wiley & Sons, Inc.: New York. p. 523-568.
2. Thakhiew, W., S. Devahastin, and S. Soponronnarit, *Effects of drying methods and plasticizer concentration on some physical and mechanical properties of edible chitosan films*. *Journal of Food Engineering*, 2010. **99**(2): p. 216-224.
3. Tomé, L.S.C., *Preparação e avaliação da permeabilidade de substratos de celulose modificados*, in *Departamento de Química*. Universidade de Aveiro Aveiro p. 80 (Tese de mestrado).
4. Lichtenthaler, F.W., *Carbohydrate-based Product Lines: The Key Sugars of Biomass: Availability, Present Non-Food Uses and Potential Future Development Lines*, in *Biorefineries-Industrial Processes and Products*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 2-59.
5. Fernando, S., S. Adhikari, C. Chandrapal, and N. Murali, *Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction*. *Energy & Fuels*, 2006. **20**(4): p. 1727-1737.
6. *Foreword*, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, B. Mohamed Naceur and G. Alessandro, Editors. 2008, Elsevier: Amsterdam. p. v-vi.
7. Kamm, B., M. Kamm, P.R. Gruber, and S. Kromus, *Biorefinery Systems – An Overview*, in *Biorefineries-Industrial Processes and Products*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 1-40.
8. Gandini, A. and M.N. Belgacem, *Chapter 1 - The State of the Art*, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, B. Mohamed Naceur and G. Alessandro, Editors. 2008, Elsevier: Amsterdam. p. 1-16.
9. Vaca-Garcia, C., *Biomaterials*, in *Introduction to Chemicals from Biomass*. 2008, John Wiley & Sons, Ltd. p. 103-142.
10. Clark, J.H. and F.E.I. Deswarte, *The Biorefinery Concept—An Integrated Approach*, in *Introduction to Chemicals from Biomass*. 2008, John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-20.
11. Teter, S.A., F. Xu, G.E. Nedwin, and J.R. Cherry, *Enzymes for Biorefineries*, in *Biorefineries-Industrial Processes and Products*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 356-383.
12. Chivrac, F., E. Pollet, and L. Avérous, *Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009. **67**(1): p. 1-17.

13. European bioplastics. *Europe and beyond*. 2010. Citado em: 2011; Disponível na internet: <http://en.european-bioplastics.org/market/europebeyond/>.
14. Guilherme Martins, I.M., *Preparação e caracterização de novos biocompósitos baseados em amido termoplástico*, in *Departamento de Química*. Universidade de Aveiro: Aveiro, p. 74 (Tese de mestrado).
15. Nelson, D.L. and M.M. Cox, *Carbohydrates and Glycobiology in Lehninger Principles of Biochemistry*. 2004, W. H. Freeman & Company: New York. p. 239-255.
16. Koutinas, A.A., C. Du, R.H. Wang, and C. Webb, *Production of Chemicals from Biomass*, in *Introduction to Chemicals from Biomass*. 2008, John Wiley & Sons, Ltd. p. 77-101.
17. Turley, D.B., *The Chemical Value of Biomass*, in *Introduction to Chemicals from Biomass*. 2008, John Wiley & Sons, Ltd. p. 21-46.
18. Campana-Filho, S.P., D.d. Britto, E. Curti, F.R. Abreu, M.B. Cardoso, M.V. Battisti, P.C. Sim, R.C. Goy, R. Signini, and R.L. Lavall, *Extração, estruturas e propriedades de a- e b- quitina*. Química Nova, 2007. **30**: p. 644-650.
19. Srinivasa, P.C., M.N. Ramesh, and R.N. Tharanathan, *Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films*. Food Hydrocolloids, 2007. **21**(7): p. 1113-1122.
20. Peniche, C., W. Argüelles-Monal, and F.M. Goycoolea, *Chapter 25 - Chitin and Chitosan: Major Sources, Properties and Applications*, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, B. Mohamed Naceur and G. Alessandro, Editors. 2008, Elsevier: Amsterdam. p. 517-542.
21. Nunes de Sousa Santos, C.A., *Propriedades de Filmes de Quitosano - Influência do grau de acetilação e da massa molecular do biopolímero*, in *Departamento de Química*. Universidade de Aveiro: Aveiro, p. 126 (Tese de mestrado).
22. Zullo, R. and S. Iannace, *The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure*. Carbohydrate Polymers, 2009. **77**(2): p. 376-383.
23. Galdeano, M.C., S. Mali, M.V.E. Grossmann, F. Yamashita, and M.A. García, *Effects of plasticizers on the properties of oat starch films*. Materials Science and Engineering: C, 2009. **29**(2): p. 532-538.
24. Smits, A.L.M., P.H. Kruiskamp, J.J.G. van Soest, and J.F.G. Vliegenthart, *Interaction between dry starch and plasticisers glycerol or ethylene glycol, measured by differential scanning calorimetry and solid state NMR spectroscopy*. Carbohydrate Polymers, 2003. **53**(4): p. 409-416.
25. Qiao, X., Z. Tang, and K. Sun, *Plasticization of corn starch by polyol mixtures*. Carbohydrate Polymers, 2011. **83**(2): p. 659-664.

26. Karim, A.A., M.H. Norziah, and C.C. Seow, *Methods for the study of starch retrogradation*. Food Chemistry, 2000. **71**(1): p. 9-36.
27. Singh, N., J. Singh, L. Kaur, N. Singh Sodhi, and B. Singh Gill, *Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources*. Food Chemistry, 2003. **81**(2): p. 219-231.
28. Antonio J.F, C., *Chapter 15 - Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials*, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, B. Mohamed Naceur and G. Alessandro, Editors. 2008, Elsevier: Amsterdam. p. 321-342.
29. Sothornvit, R. and J.M. Krochta, *Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films*. Journal of Food Engineering, 2001. **50**(3): p. 149-155.
30. Rahman, M. and C.S. Brazel, *The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(12): p. 1223-1248.
31. Vieira, M.G.A., M.A. da Silva, L.O. dos Santos, and M.M. Beppu, *Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review*. European Polymer Journal, 2011. **47**(3): p. 254-263.
32. Solvay S.A. *Diglycerol*. Citado em: 2011; Disponível na internet: <http://www.solvaychemicals.com/EN/products/Polyglycerols/Diglycerol.aspx>.
33. Solvay S.A. *Polyglycerol-3*. Citado em: 2011; Disponível na internet: <http://www.solvaychemicals.com/EN/products/Polyglycerols/Polyglycerol-3.aspx>.
34. Solvay S.A. *Polyglycerol-4*. Citado em: 2011; Disponível na internet: <http://www.solvaychemicals.com/EN/products/Polyglycerols/Polyglycerol-4.aspx>.
35. Alfa Aesar. *A14025; Glycerol monoacetate, tech., mixture of isomers, cont. varying amounts of diacetate*. Citado em: 2011; Disponível na internet: <http://www.alfa.com/pt/GP100W.pgm?DSSTK=A14025&rnd=307970763>.
36. Alfa Aesar. *L12708; Diacetin, mixed isomers, tech. ca 50%, remainder triacetin and monoacetin*. Citado em: 2011; Disponível na internet: <http://www.alfa.com/pt/GP100W.pgm?DSSTK=L12708>.
37. Sigma-Aldrich Co. LLC. *ALDRICH; Diacetin W500615*. Citado em: 2011; Disponível na internet: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=pt&N4=W500615|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC.
38. TCI EUROPE N.V. *Monopalmitin*. Citado em: 2011; Disponível na internet: <http://www.tcieuropa.eu/en/catalog/G0083.html>.

39. Solvay S.A. *Polyglycerols*. Citado em: 2011; Disponível na internet: <http://www.solvaychemicals.com/EN/products/Polyglycerols/default.aspx>.
40. Tester, R.F., J. Karkalas, and X. Qi, *Starch—composition, fine structure and architecture*. Journal of Cereal Science, 2004. **39**(2): p. 151-165.
41. Abdorrezza, M.N., L.H. Cheng, and A.A. Karim, *Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films*. Food Hydrocolloids, 2011. **25**(1): p. 56-60.
42. Mishra, S. and T. Rai, *Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches*. Food Hydrocolloids, 2006. **20**(5): p. 557-566.
43. Buléon, A., P. Colonna, V. Planchot, and S. Ball, *Starch granules: structure and biosynthesis*. International Journal of Biological Macromolecules, 1998. **23**(2): p. 85-112.
44. van Soest, J.J.G. and J.F.G. Vliegenthart, *Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties*. Trends in Biotechnology, 1997. **15**(6): p. 208-213.
45. Jenkins, P.J. and A.M. Donald, *The influence of amylose on starch granule structure*. International Journal of Biological Macromolecules, 1995. **17**(6): p. 315-321.
46. Singh, J., C. Lelane, R.B. Stewart, and H. Singh, *Formation of starch spherulites: Role of amylose content and thermal events*. Food Chemistry, 2010. **121**(4): p. 980-989.
47. Vandeputte, G.E. and J.A. Delcour, *From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch*. Carbohydrate Polymers, 2004. **58**(3): p. 245-266.
48. Tang, H., T. Mitsunaga, and Y. Kawamura, *Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture*. Carbohydrate Polymers, 2006. **63**(4): p. 555-560.
49. Copeland, L., J. Blazek, H. Salman, and M.C. Tang, *Form and functionality of starch*. Food Hydrocolloids, 2009. **23**(6): p. 1527-1534.
50. van Soest, J.J.G., S.H.D. Hulleman, D. de Wit, and J.F.G. Vliegenthart, *Crystallinity in starch bioplastics*. Industrial Crops and Products, 1996. **5**(1): p. 11-22.
51. Singh, J., L. Kaur, and O.J. McCarthy, *Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review*. Food Hydrocolloids, 2007. **21**(1): p. 1-22.
52. Sandhu, K.S., N. Singh, and M. Kaur, *Characteristics of the different corn types and their grain fractions: physicochemical, thermal, morphological, and rheological properties of starches*. Journal of Food Engineering, 2004. **64**(1): p. 119-127.

53. Sandhu, K.S., M. Kaur, N. Singh, and S.-T. Lim, *A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties*. LWT - Food Science and Technology, 2008. **41**(6): p. 1000-1010.
54. Ratnayake, W.S. and D.S. Jackson, *A new insight into the gelatinization process of native starches*. Carbohydrate Polymers, 2007. **67**(4): p. 511-529.
55. Lionetto, F., A. Maffezzoli, M.-A. Ottenhof, I.A. Farhat, and J.R. Mitchell, *Ultrasonic investigation of wheat starch retrogradation*. Journal of Food Engineering, 2006. **75**(2): p. 258-266.
56. Yılmaz, G., R.O.J. Jongboom, J.J.G. van Soest, and H. Feil, *Effect of glycerol on the morphology of starch-sunflower oil composites*. Carbohydrate Polymers, 1999. **38**(1): p. 33-39.
57. Tang, X., S. Alavi, and T.J. Herald, *Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films*. Carbohydrate Polymers, 2008. **74**(3): p. 552-558.
58. Averous, L. *Bioplastics; Agro-polymers and Starch-based biomaterials (Plasticized or Thermoplastic Starch-based materials)*. Citado em: Junho de 2007; Disponível na internet: <http://www.biodeg.net/biomaterial.html>.
59. Tang, M.C. and L. Copeland, *Investigation of starch retrogradation using atomic force microscopy*. Carbohydrate Polymers, 2007. **70**(1): p. 1-7.
60. Chang, Y.P., A. Abd Karim, and C.C. Seow, *Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films*. Food Hydrocolloids, 2006. **20**(1): p. 1-8.
61. Zheng, Y., X. Chen, and Y. Shen, *Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock*. Chemical Reviews, 2008. **108**(12): p. null-null.
62. Pagliaro, M. and M. Rossi, *Chapter 1 Glycerol: Properties and Production*, in *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*. 2008, The Royal Society of Chemistry: Cambridge. p. 1-17.
63. Rahmat, N., A.Z. Abdullah, and A.R. Mohamed, *Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(3): p. 987-1000.
64. García, M.A., M.N. Martino, and N.E. Zaritzky, *Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings*. Journal of Food Science, 2000. **65**(6): p. 941-944.
65. Ferreira, F.A.B., M.V.E. Grossmann, S. Mali, F. Yamashita, and L.P. Cardoso, *Effect of relative humidities on microstructural, barrier and mechanical properties of Yam starch-monoglyceride films*. Brazilian Archives of Biology and Technology, 2009. **52**: p. 1505-1512.







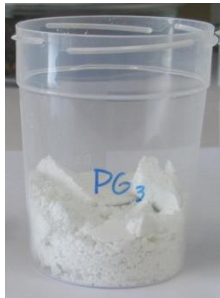

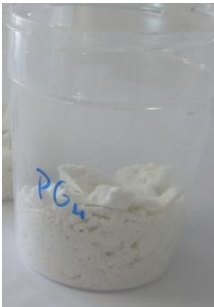
66. Petersson, M. and M. Stading, *Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions*. Food Hydrocolloids, 2005. **19**(1): p. 123-132.
67. Sandhu, K.S. and N. Singh, *Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties*. Food Chemistry, 2007. **101**(4): p. 1499-1507.
68. Singh, S., G. Singh, P. Singh, and N. Singh, *Effect of water stress at different stages of grain development on the characteristics of starch and protein of different wheat varieties*. Food Chemistry, 2008. **108**(1): p. 130-139.
69. Smits, A.L.M., P.H. Kruiskamp, J.J.G. van Soest, and J.F.G. Vliegenthart, *The influence of various small plasticisers and malto-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinised starch*. Carbohydrate Polymers, 2003. **51**(4): p. 417-424.
70. SCHWACH, E., *Etude de systèmes multiphasés biodegradables à base d ' amidon de blé plastifi é. Relations structure – propriétés. Approche de la compatibilisation*. UNIVERSITE DE REIMS: Reims, 2 de Julho de 2004, p. 266 (Tese de doutoramento URCA).
71. Novamont S.p.A. *WHAT IS MATER-BI®*. Citado em: 2009; Disponível na internet: <http://www.novamont.com/default.asp?id=505>.
72. BIOTEC GmbH & Co. KG. *BIOTEC*. Citado em: 2010; Disponível na internet: <http://www.biotec.de/>.
73. Martin, O., E. Schwach, L. Avérous, and Y. Couturier, *Properties of Biodegradable Multilayer Films Based on Plasticized Wheat Starch*. Starch - Stärke, 2001. **53**(8): p. 372-380.
74. Dole, P., L. Avérous, C. Joly, G.D. Valle, and C. Bliard, *Evaluation of starch-PE multilayers: Processing and properties*. Polymer Engineering & Science, 2005. **45**(2): p. 217-224.
75. Curvelo, A.A.S., A.J.F. de Carvalho, and J.A.M. Agnelli, *Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results*. Carbohydrate Polymers, 2001. **45**(2): p. 183-188.
76. Alhanati, L.S. *Fisicoquímica FQM, Tensão Superficial FQM01*. Citado; Disponível na internet: http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm#FQM010110.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Imagens das amostras baseadas em amido preparadas

Nas seguintes tabelas são apresentadas as imagens das amostras de amido plastificado e não plastificado neste trabalho.



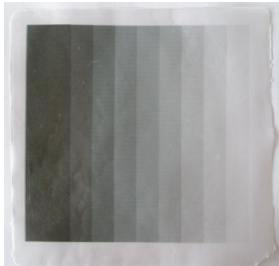
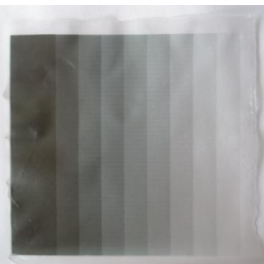
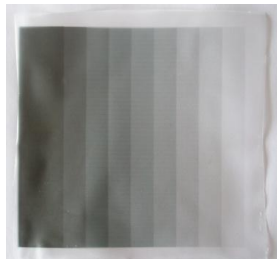

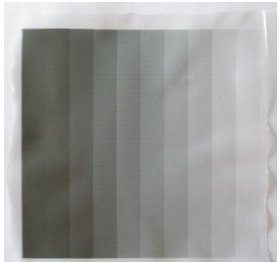
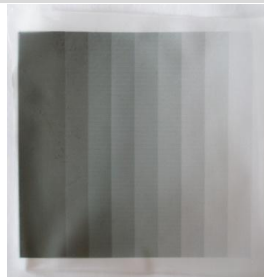
Tabela X - Imagens das amostras baseadas em amido preparadas na primeira parte do trabalho

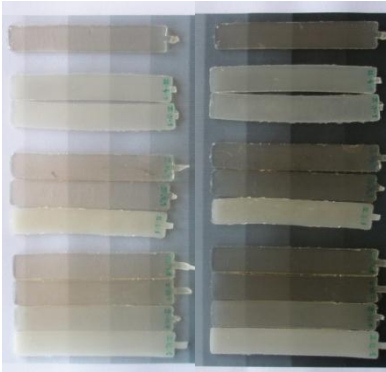
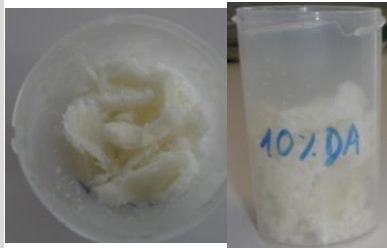
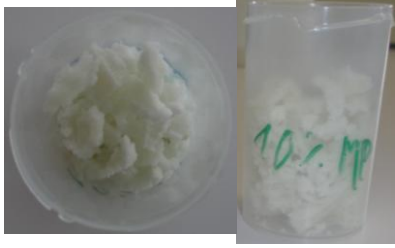
PARTE I	Amostras	Fotos	Amostras	Fotos
	F1_G		F_GPG2	
	F_PG2		F_PG3 ¹	Filmes muito partidos.
			F_PG4 ¹	Filmes muito partidos.
	P1_G		P_PG2	
	P_PG3 ¹	 	P_PG4 ¹	 

¹ – Misturas para os quais não ocorreu plastificação dos materiais de TPS.

Amostra de TPS referência

Tabela XI - Imagens das amostras baseadas em amido preparadas na segunda parte do trabalho.

PARTE II	Amostras	Fotos	Amostras	Fotos
	F2_G		F_GAMP2,5	
	F_GAMP5		F_GADA2,5	
	F_GADA5		F_GAMA2,5	
	F_GAMA5		F_GAMA10	
	F_GAMP10 ^l	Filmes muito partidos.	F_GADA10 ^l	Filmes muito partidos.

PARTE II	P2_G	<p>Conforme a ordem tabelada:</p> 			
	P_GAMP2,5				
	P_GAMP5				
	P_GADA1				
	P_GADA2,5				
	P_GADA5				
	P_GAMA1				
	P_GAMA2,5				
	P_GAMA5				
	P_GAMA10				
	P_GADA10 ¹			P_GAMP10 ¹	

¹ – Ensaios para os quais não ocorreu plastificação dos materiais de TPS.

Amostra de TPS referência

Apêndice 2 – Resultados dos parâmetros dos ensaios de tração das amostras de TPS preparadas.

Nas tabelas Tabela XII e

Tabela XIII são apresentados os resultados dos parâmetros dos ensaios de tração das amostras de amido plastificado preparadas neste trabalho.

Tabela XII - Valores dos parâmetros deformação máxima, módulo de Young e tensão máxima obtidos para as amostras de TPS preparadas por *solvent casting* e *melting mixing* na primeira parte deste trabalho.

Amostras	Deformação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)
F1_G	1,44E+01	8,43E+00	1,69E+01
F_PG2	1,57E+01	3,19E+00	7,37E+00
F_GPG2	2,95E+01	5,43E+00	1,11E+01
P1_G	3,98E+01	6,47E-02	9,86E-01
P_PG2	6,90E+01	8,30E-02	1,03E+00

Amostra de TPS referência

Tabela XIII - Valores dos parâmetros deformação máxima, módulo de Young e tensão máxima obtidos para as amostras de TPS preparadas por *solvent casting* e *melting mixing* na segunda parte deste trabalho.

Amostras	Deformação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)
F2_G	6,87E+01	1,09E+00	2,11E+00
F_GAMP2,5	7,27E+01	2,20E+00	3,17E+00
F_GAMP5	1,64E+01	2,81E+00	4,95E+00
F_GADA2,5	5,27E+01	7,66E-01	1,53E+00
F_GADA5	8,10E+01	1,22E+00	3,46E+00
F_GAMA2,5	9,69E+01	1,50E+00	2,51E+00
F_GAMA5	6,30E+01	1,58E+00	2,55E+00
F_GAMA10	6,47E+01	2,34E+00	2,94E+00
P2_G	> 9,94E+01 ^I	1,47E-01	> 1,20E+00 ^{II}
P_GAMP2,5	5,85E+01	1,96E-01	9,02E-01
P_GAMP5	5,78E+01	4,79E-01	1,45E+00
P_GADA1	8,05E+01	5,33E-02	6,92E-01
P_GADA2,5	9,30E+01	6,09E-02	7,35E-01
P_GADA5	8,61E+01	8,81E-02	8,47E-01
P_GAMA1	9,52E+01	7,78E-02	7,24E-01
P_GAMA2,5	1,06E+02	7,25E-02	6,25E-01
P_GAMA5	1,09E+02	9,80E-02	9,67E-01
P_GAMA10	5,05E+01	1,19E-01	6,64E-01

^I – Não foi possível determinar, contudo ultrapassa a deformação de valor 9,94 E+01 %.

^{II} – Não foi possível determinar, contudo ultrapassa a tensão máxima de valor 1,20E+00 MPa.

	Amostra de TPS referência
--	---------------------------